

Substitution af
alkylphenoethoxylater (APE) i
maling, træbeskyttelse, lime og
fugemasser

Jens Otto Rasmussen og Torben Madsen
CETOX - DHI - Institut for Vand Miljø

Christine Skak og Dorte Nulén,
CETOX - Dansk Toksikologi Center

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	15
2 KORTLÆGNING AF ALTERNATIVER TIL APE	19
2.1 HOVEDTYPER AF TENSIDER	19
2.2 ALTERNATIVER TIL APE	20
3 METODE FOR MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF TENSIDER	23
3.1 MILJØVURDERING	23
3.2 SUNDHEDSVURDERING	24
3.3 EGNED E ALTERNATIVER TIL APE	27
3.3.1 <i>Kriterier for acceptable alternativer til APE</i>	28
3.3.2 <i>Kriterier for gode alternativer til APE</i>	29
4 VEJLEDNING TIL MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF TENSIDER	30
4.1 MILJØVURDERING	30
4.1.1 <i>Bestemmelse af bionedbrydelighed</i>	30
4.1.2 <i>Bestemmelse af bioakkumulerbarhed</i>	32
4.1.3 <i>Akvatisk giftighed</i>	35
4.1.4 <i>Datakilder</i>	36
4.2 SUNDHEDSVURDERING	38
4.2.1 <i>Tensiders generelle sundhedsmæssige egenskaber</i>	39
4.2.2 <i>Nonioniske tensider</i>	40
4.2.3 <i>Anioniske tensider</i>	41
4.2.4 <i>Opsummering af parametre med indflydelse på tensiders iritationspotentiale</i>	42
4.2.5 <i>Datakilder</i>	43
5 DATASØGNINGSSTRATEGI	48
5.1 MILJØDATASØGNINGSSTRATEGI	48
5.2 SUNDHEDSDATASØGNINGSSTRATEGI	49
6 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF FORESLÅEDE ALTERNATIVER	52
6.1 MILJØ OG SUNDHEDSVURDERING AF APE	52
6.1.1 <i>Miljøvurdering</i>	53
6.1.2 <i>Sundhedsvurdering</i>	56
6.2 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALKYLSULFATER	58
6.2.1 <i>Miljøvurdering</i>	58
6.2.2 <i>Sundhedsvurdering</i>	59
6.3 MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALKYLETHERSULFATER	60
6.3.1 <i>Miljøvurdering</i>	61

6.3.2	<i>Sundhedsvurdering</i>	62
6.4	MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF LINEÆRE ALKYLBENZENSULFONATER	63
6.4.1	<i>Miljøvurdering</i>	63
6.4.2	<i>Sundhedsvurdering</i>	64
6.5	MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALKYLETHERFOSFATER	65
6.5.1	<i>Miljøvurdering</i>	66
6.5.2	<i>Sundhedsvurdering</i>	66
6.6	MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALKOHOLETHOXYLATER OG ALKOHOLALKOXYLATER	66
6.6.1	<i>Miljøvurdering</i>	67
6.6.2	<i>Sundhedsvurdering</i>	69
6.7	MILJØ- OG SUNDHEDSVURDERING AF ALKYLMONOETHANOLAMID ETHOXYLATER	71
6.7.1	<i>Miljøvurdering</i>	71
6.7.2	<i>Sundhedsvurdering</i>	72
6.8	PRIORITERING AF ALTERNATIVER TIL APE	73
7	SUBSTITUTION AF APE I MALING OG TRÆBESKYTTELSE	76
8	LITTERATURLISTE	115
	Bilag A Oversigt over miljø- og sundhedsegenskaber for alternativer til APE	81
	Bilag B Testresultater fra akut toksicitetstest med <i>Daphnia magna</i>	85
	Bilag C Testresultater fra nedbrydningsforsøg	95

Forord

Denne rapport er resultatet af projektet "Substitution af alkylphenoletoxylater (APE) i maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser". Projektet er igangsat af Miljøstyrelsen for at bidrage til substitutionen af APE i malingprodukter, lime og fugemasser samt for at sikre, at de tensider, som APE substitueres med, er miljø- og sundhedsmæssige forbedringer.

Projektet er blevet fulgt af en følgegruppe bestående af

Lise E. Møller, Miljøstyrelsen
Jørgen Knudsen, Casco A/S
Peter Dahl, Akzo Nobel Deco A/S
Lene Bisgaard, Akzo Nobel Deco A/S
Beth Gydesen, Akzo Nobel Deco A/S
Christine Skak, CETOX - Dansk Toksikologi Center
Jens Otto Rasmussen, CETOX - DHI - Institut for Vand og Miljø

Hørsholm, 15. september 2003
Jens Otto Rasmussen, DHI - Institut for Vand og Miljø

Sammenfatning og konklusioner

Alkylphenoethoxylater (APE) blev tidligere anvendt ved produktion af vandfortyndbar maling, træbeskyttelse, fugemasser og lime. Den væsentligste del af produkternes APE-indhold stammede fra produktionen af bindemidler, der typisk var udviklet med APE som tensid. Bindemidlets egenskaber påvirkes meget af de anvendte tensider under produktionen. Substitution af APE i maling er således en meget ressourcekrævende substitution, idet substitutionen væsentligt påvirker bindemiddelsystemet, der er fundamentet i maling og lime.

Alkylphenoethoxylat (APE) har nogle problematiske miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. APE er ikke let nedbrydelig ifølge standardiserede test for let nedbrydelighed og er fundet i høje koncentrationer i spildevandsslam. Endvidere er nedbrydningsprodukterne af APE (alkylphenol (AP) og APE med en og to ethoxygrupper) meget giftige over for vandlevende organismer. Visse AP'er er mistænkt for at have hormonforstyrrende effekter.

Ved projektets begyndelse blev der indhentet oplysninger om alternativer til APE ved at kontakte producenter af bindemidler og tensider. Alle tensider, der er foreslået som alternativer til APE, er blevet screenet på baggrund af miljø- og sundhedsoplysninger i produkternes sikkerhedsdatablade. Der er anvendt et scoringssystem, der inddeler tensiderne i fem grupper fra 1-5 samt 0, hvor 1 er bedst, 5 er værst, og 0 er udtryk for utilstrækkeligt datagrundlag til udførelse af en miljø- og sundhedsscreening. Resultaterne fremgår af tabel 1 og 2.

Tabel 1
Miljøprioritering af alternativer til APE i maling, fugemasser og lime

Stofgruppe	Undergruppe	Miljøgruppe Generel vurdering	Bemærkninger
APE		5	
Alkylsulfater (AS)	Lineære	1-2	
	Lineære	1-2	
Alkylethersulfater	Forgrenede	1-2	Visse ikke let nedbrydelige, forgrenede AES tilhører gruppe 4 eller 5.
	Lineære < 20 EO	1-2	
	Lineære > 20 EO	1	
Alkoholethoxylater	Forgrenede	1-2	Visse ikke let nedbrydelige, forgrenede AE tilhører gruppe 4 eller 5. Flere er ikke nedbrydelige under anaerobe forhold.
Alkylmonoethanolamid ethoxylater		1	Scoring baseret på et svagt datagrundlag.

Stofgruppe	Undergruppe	Miljøgruppe Generel vurdering	Bemærkninger
Alkoholalkoxylater		4-5	2 og 1 ved let nedbrydelighed. Datamaterialet viser meget varierende miljøegenskaber.
LAS		1	Ikke nedbrydelig under anaerobe forhold. Opført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer.
Alkyletherfosfater		4	Generel vurdering baseret på et svagt datagrundlag. 1 hvis let nedbrydelig.

Tabel 2
Sundhedsmæssig prioritering af alternativer til APE i maling, fugemasser og lime

Stofgruppe	Kulstof- kædelængde	EO-enheder	Sundheds- faregruppe
APE			3
Alkylsulfater	C12		3
Alkylethersulfater	C9-15	> 7	2
	C9-15	2-3	3
LAS	C9-14		3
Alkyletherfosfater	13-18		3
Alkoholethoxylater		5-20	3
		> 20	1
Alkoholalkoxylater		3-9 EO og 4-6 PO	1*
Alkylmonoethanol amidethoxylater		>12	1*
		<5	3*

* Scoren er baseret på et svagt datagrundlag

Screeningerne er suppleret med mere generelle miljø- og sundhedsvurderinger af de tensidtyper, der blev foreslået som alternativer.

Endvidere er der udarbejdet kriterier for acceptable og gode alternativer til APE.

Acceptable alternativer er tensider, der ved udledning via renseanlæg vil medføre minimale miljøpåvirkninger, og deres sundhedsmæssige egenskaber kan håndteres på acceptabel vis under produktionen af maling og ved normal anvendelse af det færdige produkt uden sundhedsmæssig betydning.

Gode alternativer er tensider, der både ved udledning via renseanlæg og direkte til recipient medfører minimale miljøpåvirkninger, og som både ved produktion og anvendelse af maling kan anvendes uden væsentlige forholdsregler. Endvidere er der taget højde for eventuelle fokusområder, der endnu ikke er implementeret i reguleringen af kemikalier. Alternativerne omfatter tensider, der ved normal anvendelse giver minimal miljø- og sundhedsmæssig påvirkning under produktion og anvendelse af maling, og

som forventes at kunne anvendes i maling uden særlige restriktioner eller forholdsregler såvel nu som i fremtiden.

Kriterierne for gode og acceptable alternativer til APE er udviklet for at give virksomheder og andre, der arbejder inden for kemikalieområdet, let tilgængelige retningslinier for kemikalier, der giver minimale påvirkninger af mennesker og miljø. Kriterierne for gode alternativer er et bud på hvilke kriterier, der skal være opfyldt, for at kemikalierne ud fra den tilgængelige viden i dag må betragtes som fremtidssikrede.

De bedste alternativer, som er oplyst af tensid- og bindemiddelproducenter, er:

Alternativer med acceptable miljøegenskaber:

Alkylsulfater (miljøscore 1-2)

Lineære alkylethersulfater (miljøscore 1-2)

Lineær alkylbenzensulfonsyre (miljøscore 1; ikke anaerobt nedbrydelig; opført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer)

Alkylmonoethanol ethoxylater (miljøscore 1)

Lineære alkoholethoxylater (miljøscore 1-2)

Alternativer med acceptable sundhedsegenskaber:

Alkylethersulfater (sundhedsscore 2-3)

Alkoholethoxylater, > 20 EO (sundhedsscore 1)

Alkoholalkoxylater, 3-9 EO og 4-6 PO (sundhedsscore 1)

Alkylmonoethanolamid, > 12 EO (sundhedsscore 1)

APE er scoret 5 for miljø og 3 for sundhed.

Producenterne af bindemidler blev endvidere kontaktet i projektets afsluttende fase for at vurdere hvilke tensider, der anvendes i dag. Visse producenter har oplyst hvilke tensider (tensidtyper), APE er substitueret med. Sideløbende har Akzo Nobel Deco A/S udviklet maling og træbeskyttelse uden anvendelse af APE under produktionen af såvel maling som tonepasta. Substitutionen er lykkedes for både bindemiddelproducenter og Akzo Nobel Deco A/S, og i dag indeholder kun meget få nicheprodukter fra Akzo Nobel Deco A/S APE. Det har ikke været muligt at få oplyst præcist hvilke tensider, APE er substitueret med, men bindemiddelproducenterne har oplyst hvilke typer af tensider, der anvendes. I tabel 3 er vist de tensider, der i dag anvendes ved produktion af bindemidler, og hvilke, der har været testet til produktion af maling og tonepasta. De anvendte tensidtyper ligger alle inden for de typer, der blev foreslået af bindemiddel- og tensidproducenter i projektets første fase. Det skal bemærkes, at nedenstående liste ikke dækker alle bindemiddelproducenter og derfor heller ikke er fyldestgørende for tensider, der anvendes ved produktion af bindemidler og maling.

Tabel 3

Tensider der anvendes ved bindemiddelproduktion, og tensider der er testet til produktion af maling og tonepasta. For hver enkelt tensidgruppe er angivet generel miljø og sundhedsgruppe.

Stofgruppe	Anvendes ved bindemiddelproduktion	Testet til produktion af maling og tonepasta	Miljøgruppe Generel vurdering	Sundhedsgruppe Generel vurdering
APE			5	3
Alkylsulfater (AS)	x	x	1-2	3
Alkylethersulfater	x	x	1-2	2-3
Alkoholethoxylater	x	x	1-2	1 el. 3
Alkylmonoethanolamid ethoxylater	x	x	1	1 el. 3
Alkoholalkoxylater	x	x	4-5*	1*
LAS	x		1	3
Alkyletherfosfater	x		4*	1 el. 3*

* Scoren er baseret på et svagt datagrundlag, og der kan inden for tensidgruppen være store variationer med hensyn til miljøegenskaber, hvorfor enkelte tensider kan afvige betydeligt fra den angivne miljøscore

De fleste af de tensider, der anvendes i dag, må betegnes som *acceptable* og nogle endda som *gode alternativer* til APE.

Summary and conclusions

Alkyl phenol ethoxylates (APE) were previously used in the production of water-borne paints, wood protection systems, joint fillers, sealants and adhesives. The major part of the APE content in the products originated from the production of binders, which had typically been developed with APE as the tenside. The tensides used during production greatly influence the properties of the binder. Substitution of APE in paints is thus very resource-consuming as the substitution considerably affects the binder, which is the foundation of paints and adhesives.

Alkyl phenol ethoxylate (APE) has some properties that are problematic with respect to health and the environment. APE is not readily degradable according to standardized tests for ready biodegradability and is found in high concentrations in sewage sludge. Furthermore, the degradation products of APE (alkyl phenol (AP) and APE with one or two ethoxy groups) are very toxic to aquatic organisms. Some APs are under suspicion of having endocrine disrupting effects.

In the initial phase of the project, information on alternatives to APE was collected by contacting producers of binders and tensides. All tensides proposed as an alternative to APE were screened on the basis of the environmental and health data in the material safety data sheets. In order to make the environmental and health screening, we used a rating system dividing the tensides into five groups from 1 to 5 and 0, of which 1 is best, 5 is worst and 0 expresses lack of data. Tables 1 and 2 present the results of the screening.

Table 1
Environmental prioritizing of alternatives to APE in paints, joint sealing compounds and adhesives

Group of substances	Subgroup	Environmental group General assessment	Comments
APE		5	
Alkyl sulfates (AS)	Linear	1-2	
Alkyl ether sulfates	Linear	1-2	
	Branched	1-2	Some not readily degradable branched AES belong to group 4 or 5.
Alcohol ethoxylates	Linear < 20 EO	1-2	
	Linear > 20 EO	1	
	Branched	1-2	Some not readily degradable branched AES belong to group 4 or 5. Several AES are not degradable under anaerobic conditions.
Alkyl mono ethanol amide ethoxylates		1	Rating is based on inadequate data.

Group of substances	Subgroup	Environmental group General assessment	Comments
Alcohol alkoxyates		4-5	2 and 1 when readily degradable. Data showed very varying environmental properties.
LAS		1	Not degradable under anaerobic conditions. On the list of undesirable substances from the Danish EPA.
Alkyl ether phosphates		4	General assessment is based on inadequate data. 1 if readily degradable.

Table 2
Health prioritizing of alternatives to APE in paints, joint sealing compounds and glues

Group of substances	Length of carbon chain	EO units	Health hazard group
APE			3
Alkyl sulphates	C12		3
Alkyl ether sulphates	C9-15	> 7	2
	C9-15	2-3	3
LAS	C9-14		3
Alkyl ether phosphates	13-18		3
Alcohol ethoxyates		5-20	3
		> 20	1
Alcohol alkoxyater		3-9 EO og 4-6 PO	1*
Alkyl mono ethanol amide ethoxyates		>12	1*
		<5	3*

* Rating is based on inadequate data

The screenings were supplemented with more general environmental and health assessments of the types of tensides proposed as alternatives. Furthermore, criteria for acceptable and good alternatives to APE were elaborated.

Acceptable alternatives are tensides that, when discharged via wastewater treatment plants (WWTP), will have minimal environmental impacts, and their health properties make their handling during the production of paints acceptable, and allow normal use of the finished product without influence on health.

Good alternatives are tensides that, when discharged via WWTP as well as directly to recipient, will have minimal environmental impacts and that may be used without considerable precautions in the production and application of paints. Furthermore, potential focus areas not yet implemented in the chemicals regulations have been taken into account. The alternatives include tensides that in normal use will have minimal impacts on health and the environment during the production and application of paints and that are

expected to be usable in paints without any special restrictions or precautions now as well as in future.

The criteria for good and acceptable alternatives to APE are developed in order to provide companies and others working within the chemicals area with easily accessible guidelines for chemicals that have minimal impacts on humans and the environment. The criteria for good alternatives are based on assumptions of which criteria must be met in order to ensure that – with currently available knowledge - the chemicals can be considered lasting alternatives.

The best alternatives stated by tenside producers and users are:

Alternatives with acceptable environmental properties:

Alkyl sulphates (environmental rating 1-2)

Linear alkyl ether sulphates (environmental rating 1-2)

Linear alkyl benzene sulphononic acid (environmental rating 1; not anaerobically degradable; included in the Danish EPA List of Undesirable Substances)

Alkyl mono ethanol ethoxylates (environmental rating 1)

Linear alcohol ethoxylates (environmental rating 1-2)

Alternatives with acceptable health properties:

Alkyl ether sulphates (health rating 2-3)

Alcohol ethoxylates, > 20 EO (health rating 1)

Alcohol alkoxyates, 3-9 EO and 4-6 PO (health rating 1)

Alkyl mono ethanol amide, > 12 EO (health rating 1)

APE was given an environmental rating of 5 and a health rating of 3.

Furthermore, in the closing phase of the project, the producers of binders were contacted for an estimate of which tensides are used today. Some producers stated which tensides (types of tensides) had replaced APE. Parallel with this project, Akzo Nobel Deco A/S developed paints and wood protection systems without use of APE during the production of paints as well as tinting pastes. The substitution of APE was successful for both producers of binders and Akzo Nobel Deco A/S, and today only very few niche products from Akzo Nobel Deco A/S contain APE. It has not been possible to obtain information on the specific tensides that have replaced APE, but the producers of binders have stated the types of tensides used. Table 3 shows the tensides used in the production of binders today and the tensides that have been tested in the production of paints and tinting pastes. The applied types of tensides are all among the types proposed by the producers of binders and tensides in the initial phase of the project. It should be noted, however, that the list below does not cover all producers of binders and is, thus, not exhaustive for tensides used in the production of binders and paints.

Table 3
Tensides used in the production of binders and tensides tested for production of paints and tinting pastes. General environmental and health group is stated for each group of tensides.

Group of substances	Used in the production of binders	Tested for production of paints and tinting pastes	Environmental group General assessment	Health group General assessment
APE			5	3
Alkyl sulphates (AS)	x	x	1-2	3
Alkyl ether sulphates	x	x	1-2	2-3
Alcohol ethoxylates	x	x	1-2	1 or 3
Alkyl mono ethanol amide ethoxylates	x	x	1	1 or 3
Alcohol alkoxyates	x	x	4-5*	1*
LAS	x		1	3
Alkyl ether phosphates	x		4*	1 or 3*

* Rating is based on inadequate data and large variations with regard to environmental properties may occur within the tenside group, which is the reason why a few tensides may differ considerably from the stated environmental rating.

Most of the tensides used today can be characterized as *acceptable* and some of them even as *good alternatives* to APE.

1 Indledning

Alkylphenoethoxylater (APE) er nonioniske tensider med gode emulgeringsegenskaber, der udnyttes ved malingproduktion. De udgør mængdemæssigt en af de mest anvendte grupper af overfladeaktive stoffer i verden. Alkylphenoler (AP) og APE indgår i mange produkter og anvendes som hjælpestoffer ved en lang række produktioner. I dette projekt er der taget udgangspunkt i produktion af maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser, der anvendes i forbindelse med opførelse og vedligeholdelse af bygninger m.v. I vandbaserede produkter inden for dette produktområde er APE stadig en anvendt tensidtype, selvom der er gjort en stor indsats for at substituere APE med andre tensider.

Ved produktion af vandfortyndbare malinger er det helt essentielt, at bindemidlet har de rigtige egenskaber. Mange af de vandfortyndbare malinger, lime m.v., der produceres i dag, blev udviklet med APE som tensid, idet APE har gode emulgeringsegenskaber og desuden er en billig råvare. Substitution af APE er derfor vanskelig og fordyrer ofte produktionen. APE er i dag substitueret i mange malingprodukter. De gennemførte substitutioner er hovedsageligt foretaget ud fra et ønske om at anvende tensider, der ikke har hormonlignende effekter, og som er mindre miljøbelastende. I praksis er substitutionen foregået ved at erstatte APE med tensider, der er strukturelt forskellige fra APE. Kun i enkelte tilfælde er der foretaget en nærmere vurdering af erstatningsstoffernes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber.

Producenter af maling har ofte meget ringe indflydelse på hvilke tensider, der anvendes ved bindemiddelproduktionen. Yderligere substitution af APE i bindemiddelproduktionen vil kunne fremmes ved, at malingproducenterne foreslår leverandører af bindemiddelsystemer afprøvning af udvalgte alternative tensider med de bedste miljø- og sundhedsmæssige egenskaber. De mest benyttede APE er nonylphenoethoxylater (NPE) og oktylphenoethoxylater (OPE), hvor ethoxylatkæden typisk indeholder 10-40 ethoxygrupper. Tekniske APE-råvarer, der anvendes i produkter, består af en blanding af mange homologer med forgrenede og lineære alkylkæder.

Den biologiske nedbrydning af APE under anaerobe forhold (som f.eks. ved udrådning af slam) fører til dannelse af alkylphenoler som de væsentligste nedbrydningsprodukter. Det er formodentlig den relativt langsomme, biologiske nedbrydning af APE med forgrenet alkylkæde, der er årsag til, at disse stoffer ikke er hurtigt nedbrydelige, når slammet udsættes for aerobe (iltholdige) forhold ved blanding af slammet med landbrugsjord (Madsen *et al.* 1998). Derimod er NPE og NP med lineær alkylkæde hurtigt og fuldstændigt nedbrydelige under aerobe forhold i landbrugsjord tilsat slam (Gejlsbjerg *et al.* 2001).

APE er på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer og er prioriteret med hensyn til en særlig indsats for at udvikle produkter, som indeholder mindre miljøbelastende alternativer. Endvidere er APE af typen nonylphenol (CAS-nr. 25154-52-3) og 4 tert octylphenol (CAS-nr. 140-44-9) på EU's liste over stoffer mistænkt for at have hormonforstyrrende effekt (European Commission DG ENV: Towards the establishment of a priority list of

substances for further evaluation of their role in endocrine disruptions - Preparation of a candidate list of substances as as basis for priority setting).

APE er miljø- og sundhedsmæssigt problematiske, idet nedbrydningsprodukterne alkylphenoler og APE med en til to ethoxygrupper og forgrenet alkylkæde anses for at være biologisk svært nedbrydelige og meget giftige over for vandlevende organismer. Stofferne er mistænkt for at have hormonlignende effekt over for mennesker (Jakobsen & Madsen 1998). Baggrunden for, at APE ønskes udskiftet med andre stoffer, i forskellige produkttyper, er dels, at nedbrydningsprodukterne (især AP) har vist lav østrogenaktivitet, og dels at APE er giftige over for vandlevende organismer.

I slambekendtgørelsen (Bek. nr. 853 af 25/9/1996 om tilsyn med spildevandsslam til jordbrugsformål) er der fastsat krav til maksimalt indhold af summen af APE med en og to ethoxygrupper og AP.

Risikovurderingen af APE (CAS-nr. 25154-52-3 og 84852-15-3) er afsluttet. Anvendelsen anbefales reguleret. Det er pt. ikke afklaret, om anvendelsen af APE i maling bliver reguleret af EU.

Tensider indeholdt i maling, lime og fugemasser frigives til miljøet ved spild fra produktionen, ved rengøring af grej m.v. og i mindre grad ved udvaskning og afsmitning fra de påførte produkters overflader. Der er foretaget målinger af spild af maling i brugsfasen i et projekt udført af dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ og DHI - Institut for Vand og Miljø (Rasmussen *et al.* 2002). Undersøgelserne viser, at en væsentlig del af det samlede spild af maling ender i spildevandet (3-35%). APE vil endvidere kunne udvaskes fra overflader, hvor produkterne er påført, idet tensiderne ikke bindes kemisk i produkterne. Udvasningen vil være størst for udendørs forhold, men vil også kunne forekomme indendørs, hvor malede overflader vaskes.

APE i produkterne hidrører både fra råvarer, først og fremmest bindemiddelsystemer, og fra hjælpekemikalier i produktionen. Fordelingen er ca. 6/9 fra bindemiddelsystemer, 2/9 fra andre kemikalier og 1/9 fra direkte tilsætning under produktionen. Langt den væsentligste kilde er således de indkøbte bindemiddelsystemer.

Dette projekt indeholder to hovedaktiviteter.

Aktivitet 1 Kortlægning og prioritering af tekniske og økonomisk realistiske alternativer til APE. Miljø- og sundhedsmæssig vurdering og prioritering af alternativer.

Aktivitet 2 Udvikling og afprøvning af maling uden APE.

Der er taget kontakt til en lang række internationale tensidproducenter for at få deres forslag til tensider, der kan substituere APE i maling (bindemiddelproduktion). Tensidproducenterne har afgivet oplysninger om såvel tekniske som miljø- og sundhedsmæssige egenskaber ved de foreslåede alternativer. Som minimum har producenterne udleveret en brugsanvisning og teknisk datablad for de foreslåede råvarer. En del virksomheder har udleveret yderligere data om miljø- og sundhedsmæssige egenskaber på baggrund af indgåede aftaler om fortrolighed. På baggrund af producenternes oplysninger, suppleret med data fra litteratur, databaser og håndbøger samt udførte laboratorietest, er der foretaget en teknisk og en miljø- og

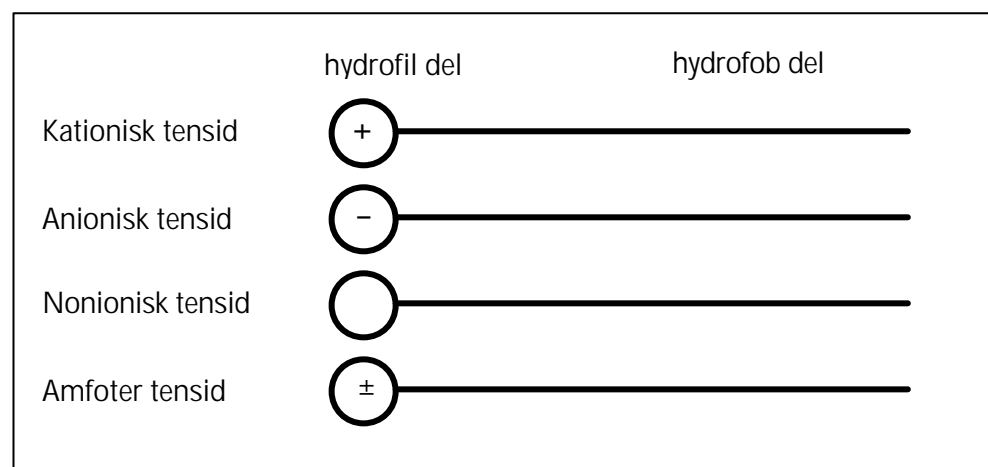
sundhedsmæssig prioritering af de foreslåede alternativer til APE. Endvidere har der været rettet henvendelse til bindemiddelproducenter for at få oplyst, hvilke tensider de har anvendt eller afprøver til substitution af APE ved bindemiddelproduktion.

Projektet er udført af Akzo Nobel Deco A/S (Sadolin), Casco A/S og CETOX (Center for Integreret Miljø og Toksikologi). Akzo Nobel Deco A/S er en del af Akzo Nobel koncernen. Virksomheden producerer hovedsagelig bygningsmalinger (væg-, træ- og metalmalinger og lakker samt træbeskyttelse). Produktionen er nu flyttet fra produktionsanlæg i København til Malmø. Udviklingen af træbeskyttelsesmidler er stadig placeret i København. Casco A/S er også en del af Akzo Nobel koncernen og producerer lime og fugemasser. Produktionen foregår i Fredensborg. CETOX (Center for Integreret Miljø og Toksikologi) er et samarbejde mellem Dansk Toksikologi Center og DHI - Institut for Vand og Miljø.

2 Kortlægning af alternativer til APE

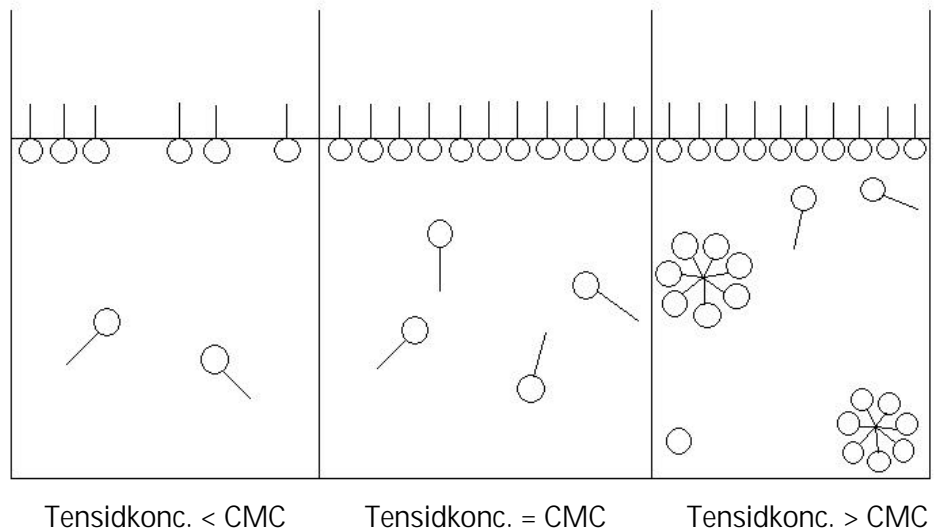
2.1 Hovedtyper af tensider

Tensider er overfladeaktive stoffer, der ofte inddeles i fire hovedtyper: anioniske, nonioniske, kationiske og amfotere. Tensider har en tosidig karakter med en vandopløselig (hydrofil/lipofob/polær) del, og en fedtopløsende (hydrofob/lipofil/upolær) del. Den hydrofile del forekommer både ladet og uladet. Tensider kan ud fra den hydrofile dels ladning inddeles i fire typer, som er vist i figur 2.1.



Figur 2.1
Tensiders opbygning

Karakteristisk for tensidmolekyler er, at de i opløsning kan danne såkaldte miceller – aggregater af tensider. Tensidernes molekyllære opbygning med henholdsvis en hydrofil, vandelskende del og en hydrofob, vandskyende del indebærer, at de samler sig i grænsefladerne mellem to ikke-blandbare faser, som for eksempel vand og olie/fedt eller vand og luft (se figur 2.2). Den hydrofile del vil tiltrækkes af de polære vandmolekyler, mens den upolære, hydrofobe del vil blive frastødt af den polære vandopløsning. Dette medfører, at overfladespændingen reduceres, fordi tensidmolekylerne fortrænger vandmolekylerne fra væskeoverfladen. Ved at øge koncentrationen af tensidmolekyler i opløsningen, vil opløsningen ved en specifik tensidkoncentration danne en kolloid opløsning, dvs. at tensiderne samler sig i aggregater – såkaldte miceller. Den tensidkoncentration, hvor micellerne dannes, kaldes den kritiske micelkoncentration (CMC), og denne koncentration er karakteristisk for det enkelte tensid.



Figur 2.2
Fordeling af tensider ved koncentrationer omkring den kritiske micelkoncentration, CMC

2.2 Alternativer til APE

Gennem dialogen med producenter af bindemidler og tensider er der modtaget mere end 50 forslag til tensider, der vurderes at kunne erstatte APE ved bindemiddelproduktionen. Nogle af forslagene er blandinger af forskellige tensidtyper. Hvis et tensid kan anvendes ved bindemiddelproduktionen er der stor sandsynlighed for, at det samme tensid kan anvendes i malingproduktionen, hvis det er nødvendigt at tilsætte yderligere tensid. Forslagene til erstatningstensider er udvalgt af specialister hos såvel bindemiddelproducenterne som tensidproducenterne. Følgende virksomheder har afgivet oplysninger om tensider, der potentielt kan erstatte APE i bindemiddel- og malingproduktion:

Akzo Nobel, Surface Chemistry
 Rohm & Haas
 Cognis
 Vitco
 ICI
 Perstorp Clariant
 Rhodia
 Air Products

Nogle af de foreslåede alternativer er afprøvet med succes og anvendes i dag ved fremstilling af bindemidler, mens andre er under afprøvning og nogle er foreslået som alternativer ud fra deres tekniske egenskaber uden egentlig afprøvning. Selv om et tensidprodukt er afprøvet med succes i en bindemiddelproduktion, er det ikke sikkert, at det kan indgå i andre bindemiddelproduktioner. De foreslåede alternativer kan grupperes i følgende syv tensidgrupper.

Anioniske tensider

- Alkylsulfater
- Alkylethersulfater
- Alkoholethoxyfosfatestre
- Lineær alkylbenzensulfonat

Nonioniske tensider

- Alkylmonoethanolamid ethoxylater
- Alkoholethoxylater
- Alkoholalkoxylater

De ovennævnte tensidgrupper er velkendte, og en del af de foreslåede tensider anvendes i vaske- og rengøringsmidler, kosmetik og tilsvarende produkter. Et generelt træk ved de foreslåede ethoxylerede alternativer er, at de indeholder relativt mange ethoxygrupper (EO). Tensider i vaske- og rengøringsmidler har typisk færre end 10 EO for alkoholethoxylater og ca. 4 EO for alkylethersulfater og alkylmonoethanolamid ethoxylater. De foreslåede alternativer til APE har ethoxyleringsgrader fra 4-15 EO for alkylmonoethanolamid ethoxylater og op til ca. 70 EO for alkoholethoxylater og alkylethersulfater.

De foreslåede alternativer er af Akzo Nobel Deco A/S blevet vurderet med hensyn til tekniske egenskaber ud fra oplysninger fra leverandørerne. På den baggrund er det vurderet, at alle foreslåede alternativer potentielt kan anvendes til såvel bindemiddelproduktion som malingproduktion. Den manglende frasortering af tensider, der teknisk ikke forventes at kunne erstatte APE, skyldes bl.a., at de foreslåede tensider er udvalgt af såvel bindemiddelproducenternes som tensidproducenternes tensidspecialister.

3 Metode for miljø- og sundhedsvurdering af tensider

De miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af alternative tensider til APE i maling m.v. er vurderet på baggrund af oplysninger fra tensidproducenter, opslagsværker, databaser og supplerende økotoxikologiske laboratorietest. Indledningsvis er der foretaget en miljø- og sundhedsmæssig rangordning af tensiderne ud fra let tilgængelige data ved anvendelse af to scoringssystemer, som er beskrevet i det følgende. Dernæst er der gennemført en vurdering af APE og de foreslåede alternativer, hvor detaljerede oplysninger om stoffernes miljø- og sundhedsmæssige egenskaber er gennemgået og vurderet.

Den indledende rangordning af alternative tensider er foretaget ved anvendelse af scoringssystemer, der er udviklet i projektet "Center for anvendelse af kemikalier i industriel produktion (KEMI)". De anvendte scoringssystemer bygger videre på metoder, der blev udviklet i projektet "Environmetal and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products" finansieret af Rådet for genanvendelse og renere teknologi (Madsen *et al.* 2001).

Metoderne til rangordning af kemiske stoffer tager udgangspunkt i kriterierne for EU' miljø- og sundhedsfareklassificering (67/548/EØF) og kriterier fra det aktuelle oplæg til et globalt harmoniseret klassificeringssystem, som er offentliggjort af OECD (OECD 2001). Prioriteringssystemet er overvejende baseret på kriterierne fra OECDs klassificeringssystem. Stoffernes anaerobe nedbrydelighed indgår ikke i prioriteringssystemet. For tensider, hvor anaerob nedbrydelighed er væsentlig for miljøpåvirkningen, bør dette inddrages i miljøvurderingen forud for substitution.

Det bør fremhæves, at vurderingerne af tensiderne er baseret på tilgængelige miljø- og sundhedsmæssige data for stoffet.

På baggrund af metoderne til miljø- og sundhedsmæssig rangordning af alternative tensider til APE er der udarbejdet forslag til kriterier for kemikalier, der vurderes at være gode alternativer til APE. Med gode skal forstås tensider, der vurderes at have miljø- og sundhedsmæssige egenskaber, der gør, at de må forventes at kunne anvendes i maling uden særlige restriktioner. Ved de udførte miljø- og sundhedsvurderinger er der fundet alternativer til APE, der miljø- og sundhedsmæssigt er væsentligt bedre og på den baggrund vurderes at være gode. Det skal pointeres, at kun et fåtal af de foreslåede alternativer i dag anvendes eller er afprøvet ved maling- eller bindemiddelproduktion (se kapitel 6).

3.1 Miljøvurdering

Miljøfarlighedsvurdering af kemiske stoffer foretages ud fra et kendskab til stoffernes iboende miljøegenskaber, som der typisk vil være oplysninger om:
*let bionedbrydelighed under aerobe forhold, anaerob bionedbrydelighed,
*potentiell bioakkumulerbarhed (bestemmelse af n-oktanol/vandfordelingskoefficienten, $\log K_{ow}$, eller biokoncentreringsfaktoren, BCF);

*giftighed over for alger; *giftighed over for krebsdyr (dafnier) og *giftighed over for fisk.

De med *-mærkede egenskaber indgår som grundlag for miljøfareklassificering af kemiske stoffer i henhold til EU Direktiv 67/548/EEC.

Miljøvurderingen bygger på de principper, der anvendes i forbindelse med EU's miljøfareklassificering og i det globale klassificeringssystem (OECD 2001). Med udgangspunkt i OECD's harmoniserede system for klassificering af kemiske stoffer efter deres farlighed over for vandmiljøet tildeles de enkelte stoffer en miljøscore fra 1-5, hvor 1 er bedst. Denne rangordning er baseret på de kemiske stoffers bionedbrydelighed, potentielle bioakkumulerbarhed og toksiske effekter over for vandlevende organismer (tabel 3.1). Miljøvurderingen er foretaget for enkeltstoffer, så vidt det har været muligt, eller for grupper af stoffer, hvor ligheder i den kemiske struktur gør det rimeligt at anvende samme vurdering.

Tabel 3.1
Scoringssystem for miljøvurdering af kemiske stoffer

Miljøscore	Forklaringer	Klassificering
5	Akut akvatisk giftighed: $EC/LC_{50} \leq 1$ mg/l. Stoffet er ikke let nedbrydeligt, og/eller stoffet er potentielt bioakkumulerbart, da $\log K_{ow} \geq 4,0$ med mindre den eksperimentelt bestemte biokoncentreringsfaktor (BCF) < 500	N; R50-53
4	Akut akvatisk giftighed: $1 \text{ mg/l} < EC/LC_{50} \leq 10$ mg/l. Stoffet er ikke let nedbrydeligt, og/eller stoffet er potentielt bioakkumulerbart, da $\log K_{ow} \geq 4,0$ med mindre den eksperimentelt bestemte biokoncentreringsfaktor (BCF) < 500 (med mindre de kroniske NOEC-værdier er > 1 mg/l)	N; R51-53
3	Akut akvatisk giftighed: $10 \text{ mg/l} < EC/LC_{50} \leq 100$ mg/l. Stoffet er ikke let nedbrydeligt, og/eller stoffet er potentielt bioakkumulerbart, da $\log K_{ow} \geq 4,0$ med mindre den eksperimentelt bestemte biokoncentreringsfaktor (BCF) < 500 (med mindre de kroniske NOEC-værdier er > 1 mg/l)	R52-53
2	Stoffer med lav vandopløselighed, hvor der ikke er data for akut toksicitet i koncentrationer op til vandopløseligheden, og som ikke er ikke let nedbrydelige og er potentielt bioakkumulerbare ($\log K_{ow} \geq 4,0$), rangordnes i denne klasse med mindre anden videnskabelig dokumentation viser, at dette er unødvendigt. En sådan dokumentation skal omfatte en eksperimentelt bestemt biokoncentreringsfaktor (BCF) < 500 eller en kronisk NOEC > 1 mg/l eller dokumentation for hurtig nedbrydning i miljøet	R53
2	Akut akvatisk giftighed: $EC/LC_{50} \leq 1$ mg/l.	N; R50
1	Stoffet opfylder ingen af ovenstående kriterier og vurderes ikke at være skadeligt for vandmiljøet på baggrund af tilgængelige undersøgelser	Evt. R52
0	Tilgængelige data er utilstrækkelige	-

3.2 Sundhedsvurdering

Ved både den indledende sundhedsmæssige screening af tensider og den efterfølgende grundige vurdering er følgende effekttyper medtaget:

- Akut toksicitet
- Ætsning/irritation
- Sensibilisering
- Toksicitet efter gentagen dosering
- Carcinogenicitet
- Genotoksicitet
- Reproduktionstoksicitet

Forholdene omkring eksponering af mennesker for tensider i maling m.v. er i høj grad sammenfaldende med forholdene ved eksponering for tensider i rengøringsmidler, idet der fortrinsvis er tale om hudkontakt ved brug af produkterne, en mindre eksponering ved kontakt med de behandlede overflader og endelig diffus eksponering via det ydre miljø ved bortskaffelse via afløbssystemet.

I forbindelse med anvendelsen af scoringssystemet er der foretaget en sundhedsfareklassificering af tensider i henhold til EU's klassificeringssystem. Rangordning af tensider i scoringssystemet på baggrund af sundhedsmæssige egenskaber omfatter fareklasserne: Meget giftig, Giftig, Sundhedsskadelig, Ætsende, Lokalirriterende, Sensibiliserende, Kræftfremkaldende, Mutagen og Reproduktionstoksisk, samt tilhørende relevante risikosætninger. Derudover er der mulighed for indplacering af stoffer i systemet på baggrund af data om hud-/øjenirriterende eller sensibiliserende egenskaber, hvor den foreliggende dokumentation er for svag til en klassificering jvf. EU's kriterier. Den sundhedsmæssige rangordning af stoffer følger EU-systemets rangordning af fareklasser og risikosætninger.

De ovenfor nævnte toksikologiske effekttyper er anvendt som grundlag for rangordning af tensider i fem grupper (sundhedsscore 1-5), hvor sundhedsscore 1 betegner de stoffer, der har det laveste potentiale for at udgøre en sundhedsfare.

Sundhedsscore 4 og 5 anvendes til stoffer, der er klassificeret i henhold til EU's klassificeringssystem. Sundhedsscore 1-3 anvendes både til stoffer, der er klassificeret i henhold til EU's klassificeringssystem, og til stoffer, hvor den foreliggende dokumentation er for svag til en egentlig klassificering. Sidstnævnte forhold gælder sundhedsscore 3 – sensibilisering, som omfatter stoffer, hvor der foreligger testdata, som indikerer sensibiliserende effekter, men ikke tilstrækkelig dokumentation til en egentlig klassificering. Det gælder også sundhedsscore 2 – sensibilisering, som bruges til stoffer, hvor der foreligger data om få isolerede tilfælde af allergi. Endelig gælder det for sundhedsscore 1 – irritation, at den anvendes til stoffer, som udviser svag til ingen irritation af hud og øjne.

For stoffer, hvor carcinogene, genotoksiske og reproduktionstoksiske effekter er påvist, eller som er mistænkt for at have disse effekter, er det valgt at give sundhedsscoren 5.

Kriterier for rangordning af kemiske stoffer er beskrevet i tabel 3.2. Der angives en sundhedsscore for de 100% rene stoffer. Dette medfører, at tildeling af en sundhedsscore er en karakterisering af stoffet selv og ikke af et produkt indeholdende stoffet.

Tabel 3.2
Scoringssystem for sundhedsvurdering af kemiske stoffer

Sundheds-score	Akut toksicitet	Irritation	Sensibilisering	Toksicitet efter gentagen dosering	Carcinogenicitet	Genotoksicitet	Reproduktionstoksicitet
0 ----- Ingen data / data ikke tilstrækkelige til vurdering -----							
1	Lav akut toksicitet Oral/dermal LD50 >2000 mg/kg og/eller R67	Evt. svag irrit. hud/øjne Dokumentation for svag til klassificering og/eller R66 (hud)	Ingen observerede effekter	Ingen observerede effekter	Ingen observerede effekter	Ingen observerede effekter	Ingen observerede effekter
	Moderat akut toksicitet Xn; R20, R21, R22 R65 Xn; 40 (irreversible effekter, enkelt eksponering, høje doser)	Irriterer hud/øjne Xi; R36, R38					
3	Høj akut toksicitet T; R23, R24, R25 T; R39 (irreversible effekter, enkelt eksponering, middel doser)	Ætsende/irriterende C; R34 Xi; R41 (alvorlig øjenskade) Xi; R37 (irriterer åndedrætsorg)	Sandsynlig sensibilisering Data indikerer sensibiliserende effekt, men ikke nok dokumentation til EU-klassificering	Kumulerende effekt R33 (høje doser)			
	Meget høj akut toksicitet Tx; R26, R27, R28 Tx; R39 (irreversible effekter, enkelt eksponering, lave doser)	Stærkt ætsende C; R35	Sensibiliserende Xi; R43	Alvorlige effekter Xn; R48 (middel doser, gentagen/længerevarende eksponering)			
5			Sensibiliserende Xn; R42	Alvorlige effekter T; R48 (lave doser, gentagen/længerevarende eksponering)	Kræftfremkaldende T; R45, R49 Xn; R40 (Carc. 3)	Mutagen T; R46 Xn; R40 (Mut. 3)	Reproduktionstoksisk T; R60, R61 Xn; R62, R63 (Rep. 3), R64

3.3 Egnede alternativer til APE

Ved prioritering mellem alternativer til APE er det vigtigt at der udvælges tensider der medfører miljø og sundhedsmæssige forbedringer og for producenter af maling er det på grund af udviklingsomkostningerne vigtigt at de valgte alternativer med rimelig sikkerhed kan anvendes i lang tid fremover.

Med egnede alternativer skal forstås alternativer, der ved normal anvendelse vurderes at medføre minimal påvirkning af miljø og sundhed under produktion og anvendelse af maling. Alternativernes (og andre kemikaliers) egnethed afhænger af den måde kemikalierne anvendes på, og hvordan de udledes til miljøet. Der er væsentlig forskel på sundhedspåvirkningen under håndteringen af et stærkt ætsende stof i en produktion, og når stoffet er neutraliseret i et kemisk produkt. Ligeledes er der væsentlig forskel på miljøpåvirkningen af kemiske stoffer, alt efter om de udledes med f.eks. rengøringsvand til et renseanlæg eller ledes via en simpel bundfældningstank (septiktank el. lign.) direkte til en recipient. Ligeledes kan der være miljømæssige egenskaber, som bl.a. Miljøstyrelsen har fokus på, men som ikke har den samme opmærksomhed i f.eks. EU. Her kan nævnes kemikaliers nedbrydelighed under anaerobe forhold. Hvis en producent af kemiske produkter ønsker at sikre produkterne mod restriktioner, er det nødvendigt at tage højde for de egenskaber, der i fremtiden kan medføre anvendelsesrestriktioner.

Her beskrives 2 niveauer af egnede alternativer til APE:

1. Acceptable alternativer til APE

Disse alternativer vil ved udledning via renseanlæg medføre minimale miljøpåvirkninger, og deres sundhedsmæssige egenskaber kan håndteres på acceptabel vis i arbejdsmiljøet under produktionen og er ved normal anvendelse af det færdige produkt uden sundhedsmæssig betydning på grund af den lavere koncentration.

2. Gode alternativer til APE

Disse alternativer vil ved udledning såvel til renseanlæg som direkte til recipient medføre minimale miljøpåvirkninger. Kemikalierne kan såvel i produktionen som i anvendelsen af maling anvendes uden væsentlige forholdsregler, og der er taget højde for de eventuelt kommende fokus områder, der i dag er identificeret. Alternativene omfatter kemikalier, der ved normal anvendelse vurderes at medføre minimal påvirkning af miljø og sundhed under produktion og anvendelse af maling, og som forventes at kunne anvendes i maling uden særlige restriktioner eller forholdsregler såvel nu som i fremtiden.

Det skal bemærkes, at vurderingen er baseret på den viden, der er tilgængelig i dag.

Kriterierne for acceptable alternativer omhandler de stoffer, der tilhører miljø- og sundhedsgruppe 1 og 2. Kriterierne er beskrevet for både miljø- og sundhedsforhold og kan anvendes hver for sig eller samlet. Ved anvendelse af kemikalier, der opfylder kriterierne for acceptable alternativer, er miljø- og sundhedsbelastningen for langt de fleste anvendelser og håndteringer minimal.

Hvis der anvendes kemikalier, der opfylder kriterierne for gode alternativer, er miljø- og sundhedsbelastningen minimal for alle anvendelser og håndteringer.

Der findes kun meget få kriterier for kemikalier, der ved udledning til miljøet vurderes at medføre minimale miljøpåvirkninger. I OSPAR-regi (OSPAR Conventionen for the Protection of the Marine Environment of the North-east Atlantic) arbejdes der med at udvikle kriterier for en "positivliste" over kemikalier, der ved normal anvendelse kan udledes direkte til havet med lille eller ingen risiko for miljøet (PLONOR-listen, **P**ose **L**ittle **O**r **N**O **R**isk to the Environment). Danmark leder udviklingen af kriterier for kemikalier, der kan optages på PLONOR-listen.

Kriterierne for PLONOR-listen for organiske stoffer er:

- Stoffet må ikke være carcinogent, mutagent eller reproduktionstoksisk
- $L(E)C_{50}$ skal være > 100 mg/l
- Stoffet skal være ikke bioakkumulerende (feks. $\log K_{ow} < 3$) eller molvægten over 1.000 g/mol
- Stoffet skal opfylde kriteriet for marin bionedbrydelighed, jf. OECD 306 eller lignende test

Alle kriterier skal være opfyldt, for at et kemikalie optages på listen

Det skal bemærkes, at kriterierne gælder for kemikalier, der tilledes direkte til havmiljøet.

3.3.1 Kriterier for acceptable alternativer til APE

Ved udledning af tensider indholdt i maling med spildevand (rengøringsvand og spild) vil størstedelen ledes til renseanlæg. I kriterierne for acceptable alternativer til APE er der taget udgangspunkt i, at spildevandet ledes til renseanlæg (tabel 3.3). I tabel 3.4 er vist de sundhedsmæssige kriterier for acceptable alternativer til APE, hvor eventuelt sundhedsfarlige egenskaber kan håndteres på acceptabel vis i arbejdsmiljøet under produktionen, og som ved normal anvendelse af produktet er uden sundhedsmæssig betydning.

Tabel 3.3
Miljøkriterier for acceptable alternativer til APE

Toksicitet $L(E)C_{50}$, mg/l	Supplerende krav
< 100	Let nedbrydelig i OECD 301 el. lign. test og ikke bioakkumulerende ($BCF < 500$ eller $\log K_{ow} < 4$)
> 100	Ingen supplerende krav*

* Hvis stoffet anses for at være bioakkumulerende og er ikke let nedbrydeligt, skal det vurderes, om stoffet kan medføre uønskede langtidseffekter i miljøet.

Tabel 3.4
Sundhedskriterier for acceptable alternativer til APE

Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som carcinogent, mutagent eller reproduktionstoksisk. Dvs. at det ikke må være klassificeret i fareklasse Carc1-3, Mut1-3 eller Rep1-3.
Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som meget eller akut toksisk eller toksisk efter gentagen dosering. Dvs. at stoffet ikke må være klassificeret med risikosætning R23, R28, R33 eller R48.
Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som sensibiliserende. Dvs. stoffet ikke må være klassificeret med risikosætning R42 eller R43, og der i øvrigt ikke må foreligge væsentlige indikationer om sensibiliserende egenskaber.

3.3.2 Kriterier for gode alternativer til APE

Kriterier for miljømæssigt gode alternativer til APE ved afledning såvel til renselanlæg som direkte til recipient er vist i tabel 3.5. Kriterier for sundhedsegenskaber er vist i tabel 3.6. Ved anvendelse af kemikalier, der opfylder kriterierne for "gode" alternativer, opnås minimal miljø- og sundhedspåvirkning, og kemikalierne vurderes ved normal anvendelse og håndtering at kunne anvendes uden nogen form for særlige restriktioner.

Tabel 3.5
Miljøkriterier for gode alternativer til APE

Toksicitet EC ₅₀ , mg/l	Supplerende krav
1 < EC ₅₀ < 10*	Let nedbrydelig i OECD 301 el. lign. test og nedbrydelig under anaerobe forhold og ikke bioakkumulerende (BCF < 100 eller log K _{ow} < 3)
10 < EC ₅₀ < 100	Let nedbrydelig i OECD 301 el. lign. test og ikke bioakkumulerende (BCF < 100 eller log K _{ow} < 3)
EC ₅₀ > 100	Ingen supplerende krav**

* Stoffer hvor L(E)C₅₀ ≤ 1 mg/l anvendes ikke.

** Hvis stoffet anses for at være bioakkumulerende og er ikke let nedbrydeligt, skal det vurderes, om stoffet kan medføre uønskede langtidseffekter i miljøet.

Tabel 3.6
Sundhedskriterier for gode alternativer til APE

Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som carcinogent, mutagent eller reproduktionstoksisk. Dvs. at det ikke må være klassificeret i fareklasse Carc1-3, Mut1-3 eller Rep1-3.
Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som meget eller akut toksisk eller toksisk efter gentagen dosering. Dvs. at stoffet ikke må være klassificeret med risikosætning R23, R28, R33 eller R48.
Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som stærkt ætsende, ætsende eller åndedrætsirriterende eller medføre risiko for alvorlig øjenskade. Dvs. at stoffet ikke må være klassificeret med risikosætninger R37, R34-R35 eller R41.
Stoffet må ikke opfylde kriterierne for klassificering som sensibiliserende. Dvs. stoffet ikke må være klassificeret med risikosætning R42 eller R43, og der i øvrigt ikke må foreligge væsentlige indikationer om sensibiliserende egenskaber.

4 Vejledning til miljø- og sundhedsvurdering af tensider

Nye kemiske stoffer, der indføres i produktionen bør altid vurderes for potentielle sundheds- og miljømæssige risici. I det følgende er givet en kort vejledning i søgning og kvalitetsvurdering af data med henblik på miljø- og sundhedsvurdering med anvendelse af de metoder, der er beskrevet i kapitel 3. Miljøvurderingen kan i princippet foretages på baggrund af en miljøfareklassificering for de kemiske stoffer, hvor en sådan foreligger. Det anbefales dog, at man i hvert enkelt tilfælde overvejer, hvilke miljøegenskaber, der er årsag til klassificeringen af stoffet. For langt de fleste tensider foreligger ingen officiel miljøfareklassificering, og her må vurderingen foretages på baggrund af oplysninger om stoffernes miljøegenskaber. I dette kapitel beskrives typisk anvendte og anerkendte testmetoder, der ofte refereres til i litteratur og databaser. I det omfang, der foreligger data fra ikke-standardiserede eller sjældent anvendte test, bør der tages kontakt til specialister, som kan fortolke testresultaterne. I sundhedsvurderingen inddrages både toksikologiske kriterier (f.eks. $LC_{50} < 0,5$ ppm; betegnes som meget giftig ved indånding) og anerkendte klassificeringer for enkelte effekter (f.eks. EUs klassificering for carcinogenitet) samt samlede sundhedsklassificeringer i det omfang, stofferne er klassificerede.

4.1 Miljøvurdering

Miljømæssig rangordning af tensider er hovedsageligt baseret på oplysning om stoffernes (bio)nedbrydelighed, bioakkumulerbarhed og akvatiske toksicitet. I det følgende afsnit er der givet en kort gennemgang af de test, der typisk danner baggrund for de data, der præsenteres i databaser m.v. Beskrivelsen omfatter de typisk anvendte standardiserede test og forhold, der vurderes som vigtige i forbindelse med kvalitetsvurdering af litteraturdata m.v.

4.1.1 Bestemmelse af bionedbrydelighed

Aerob bionedbrydelighed OECD 301A-F

Et kemisk stof betegnes som let nedbrydeligt, når stoffet er fuldstændigt nedbrydeligt under aerobe (iltholdige) forhold og opfylder kriterierne for let nedbrydelighed i en OECD-test (OECD 301A-F). Dette indebærer, at der opnås mindst 60% af det teoretiske iltforbrug eller den teoretiske CO_2 -produktion eller 70% fjernelse af opløst organisk kulstof (DOC) i løbet af 28 dage. Teoretisk iltforbrug eller CO_2 -produktion bestemmes som de værdier, der opnås ved 100% mineralisering af stoffet. Niveauet for let nedbrydelighed skal være nået senest 10 dage efter, at nedbrydningen overstiger 10%, et såkaldt 10-dages vindue. For tekniske tensider, der ofte består af en homologrække (f.eks. C_9 - C_{11} , 10-20 EO), kan det være vanskeligt at overholde kravet om 10-dages vinduet, selvom de enkelte tensider i blandingen er let nedbrydelige. Det accepteres derfor almindeligvis, at der ses bort fra kravet til 10-dages vinduet i test med tekniske tensider.

BOD₅/COD

BOD₅-testen er en traditionel bionedbrydningstest, der i dag er erstattet af testene for let bionedbrydelighed (OECD 301 A-F). Information fra en BOD₅ test bør kun anvendes, hvis der ikke findes nyere data for bionedbrydelighed. For stoffer, hvor man kender den kemiske struktur, kan det teoretiske iltforbrug (ThOD) beregnes og denne værdi bør anvendes fremfor bestemmelse af kemisk iltforbrug (COD). Såfremt der kun foreligger ThOD-, COD- eller BOD- eller BOD₅-data vurderes et stof som værende let bionedbrydeligt når BOD₅/COD eller BOD₅/ThOD forholdet er $\geq 0,5$ (Miljø- og Energiministeriet 1996).

Speciel opmærksomhed ved fortolkning af data

Når data og tests for let bionedbrydelighed fortolkes bør opmærksomheden specielt henledes på følgende forhold:

- *Testkoncentration*

I OECD-testene for let bionedbrydelighed (OECD 301A-F) anvendes en relativt høj testkoncentration (2-100 mg/l, afhængig af den enkelte test). Nogle stoffer kan være toksiske over for de tilsatte bakterier (f.eks. aktiveret slam) ved de anbefalede testkoncentrationer. Dette kan medføre lav bionedbrydning af teststoffet, selvom stoffet eventuelt kan være let bionedbrydeligt ved lavere koncentrationer. Oplysninger fra gennemførte toksicitetstest med mikroorganismer som f.eks. OECD 209 "Activated sludge, Respiration Inhibition Test", ISO 9509 "Nitrification Inhibition Test" og ISO 11348 "Luminiscent Bacteria Inhibition Test" eller fra en toksicitetskontrol, der gennemføres sammen med nedbrydningstesten, vil kunne vise en eventuelt toksisk virkning af teststoffet. Hvis det således viser sig, at et stof ikke passerer kriterierne for let bionedbrydelighed grundet toksicitet af stoffet, bør resultater fra bionedbrydelighedstest, hvor der er anvendt en ikke toksisk koncentration anvendes til vurderingen, såfremt en sådan test er tilgængelig.

- *Relaterede test der eventuelt kan fejlfortolkes*

Ud over de ovenfor beskrevne metoder til bestemmelse af let bionedbrydelighed vil man i litteraturen også se andre nedbrydningstest beskrevet. Disse test kan eventuelt fejlfortolkes, med mindre opmærksomheden henledes på nedenstående forhold:

- *Test for potentiel bionedbrydelighed (OECD 302A-C)*

Stoffer, der i en test for potentiel bionedbrydelighed (OECD 302A-C) er vist $>70\%$ bionedbrydelige, har potentialet for at være fuldstændigt bionedbrydelige. Idet der i disse test er optimale forhold for nedbrydningen af stofferne, kan resultaterne ikke anvendes til at beskrive bionedbrydeligheden af stoffet i miljøet.

- *Simuleringstest*

Resultater fra test, der simulerer nedbrydningen i et renseanlæg (OECD 303), bør ikke anvendes til at forudsige nedbrydningen i det akvatiske miljø. Dette skyldes, at den mikrobielle biomasse i et renseanlæg er forskellig fra biomassen i miljøet, samt at sammensætningen af substratet er forskelligt.

Data fra akvatiske simuleringstest kan findes i litteraturen, og flere data forventes at blive tilgængelige efter vedtagelsen af en OECD guideline for en ny test for simulering af bionedbrydning i overfladevand (OECD 309). Ved fortolkning af data fra simuleringstest bør følgende tjekkes:

- at stofkoncentrationen er realistisk i forhold til det akvatiske miljø ($\mu\text{g/l}$)
- at mikroorganismene i testen (= inokulum) stammer fra et relevant akvatisk miljø
- at der anvendes en realistisk koncentration af inokulum (10^3 - 10^6 celler/ml)
- at testen gennemføres ved en relevant temperatur (5°C til 20°C)

Hvis stoffet under sådanne forhold nedbrydes mindst 70% inden for 28 dage, med en halveringstid på < 16 dage, antages det, at stoffet er hurtigt nedbrydeligt i miljøet.

Anaerob bionedbrydelighed

Anaerobe (iltfrie) miljøer findes f.eks. i akvatiske sedimenter (sø- og havbund) og i renseanlæg, hvor der benyttes anaerob behandling af spildevandsslam. Der er endnu ingen internationalt fastlagte kriterier for, hvornår et stof karakteriseres som bionedbrydeligt under anaerobe forhold. I denne sammenhæng betegnes et stof som fuldstændigt, anaerobt bionedbrydeligt, når der opnås $>60\%$ af den teoretisk mulige $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ -produktion i løbet af 60 dage. Den metode, der er beskrevet af ISO (ISO 11734), anses for at være anvendelig til undersøgelse af anaerob bionedbrydelighed.

4.1.2 Bestemmelse af bioakkumulerbarhed

Et stofs bioakkumulerbarhed beskriver stoffets evne til at ophobes i en organisme. I eksperimentelle forsøg bestemmes en biokoncentrationsfaktor (BCF), der angiver forholdet mellem stofkoncentrationen i en organisme og det omgivende miljø. En metode til eksperimentel bestemmelse af BCF er beskrevet i OECD 305. Når der ikke findes forsøgmæssige data, kan stoffets bioakkumulerbarhed i nogle tilfælde beregnes ud fra oktanol/vandfordelingskoefficienten (K_{ow}), der udtrykker stoffets opløselighed i olie/fedt i forhold til opløseligheden i vand. I henhold til kriterierne i det globalt harmoniserede klassificeringssystem (OECD 2001) betragtes et kemisk stof som potentielt bioakkumulerbart, når $\text{BCF} > 500$ eller $\log K_{ow} \geq 4$. De nuværende EU-regler for miljøfareklassificering af kemiske stoffer (Direktiv 67/548/EØF) anvender andre grænser for potentiel bioakkumulerbarhed, der defineres ved $\text{BCF} > 100$ eller $\log K_{ow} \geq 3$.

Eksperimentel bestemmelse af BCF

Et bioakkumuleringsstudie består i reglen af et forsøg, hvor f.eks. fisk i en periode på op til typisk 28 dage er eksponeret for en konstant koncentration af et kemisk stof (optagelsesfasen) samt en efterfølgende periode, hvor fisken går i rent vand for bestemmelse af afgivelseshastigheden for stoffet. BCF kan så bestemmes som forholdet mellem koncentrationen af stoffet i fisken ved ligevægt og eksponeringskoncentrationen. BCF kan også beregnes på baggrund af afgivelses- og elimineringshastighederne. Ved anvendelse af denne metode behøver ligevægtsforholdet mellem fisk og vand ikke at være nået.

Hvis der ikke kan findes BCF-værdier for fisk, kan der i stedet anvendes data for blåmusling eller østers, hvor testen er udført efter ASTM E 1022-94.

Speciel opmærksomhed ved fortolkning af data

BCF-data af høj kvalitet er defineret ved at validitetskriterierne for testen er overholdt og bekræftet, f.eks. med dokumentation for:

- konstant eksponeringskoncentration
- ilt- og temperaturvariationer
- opnåelse af ligevægtskoncentrationen i testperioden
- tilstrækkelig biotilgængelighed af teststoffet (biotilgængeligheden nedsættes ved tilstedeværelse af organisk stof i testmediet)

BCF-data af lav eller usikker kvalitet kan risikere at give en forkert eller for lav BCF-værdi, f.eks. ved at BCF er bestemt efter en for kort eksponeringsperiode, i hvilken ligevægtskoncentrationen ikke er nået. Teoretisk kan tiden til ligevægt beregnes som:

$$t_{95} = \frac{3,0}{k_2}$$

og

$$\log k_2 = -0,414 \cdot \log K_{ow} + 0,122$$

hvor t_{95} er tiden til 95% steady state (timer), k_2 afgivelseshastigheden og K_{ow} er stoffets oktanol-vand fordelingskoefficient (Kristensen & Tyle 1990). Med ovenstående formel kan det således undersøges, om den anvendte tid i forsøget har været tilstrækkelig til at ligevægten er opnået.

I tabel 4.1 er vist den beregnede tid inden indtrædelse af steady-state ved test for bioakkumulerbarhed.

Tabel 4.1

Varighed før indtrædelse af ligevægt mellem testmedium og testorganisme for kemiske stoffer med forskellig $\log K_{ow}$

Log K_{ow}	Varighed døgnet
1	0,2
2	0,6
3	1,7
4	4,37
5	11
6	29

BCF-værdier bestemt for alger bør ikke anvendes, idet det er vanskeligt at skelne mellem adsorption på og absorption i alger.

Anvendelse af radioaktivt mærkede stoffer

Oftest er bioakkumuleringsstudier gennemført med anvendelse af radioaktivt mærkede stoffer, idet det letter arbejdet i bestemmelsen af koncentrationerne i vand og fisk. Man bør være opmærksom på, at den angivne BCF-værdi inkluderer både det aktuelle stof, der undersøges, mulige metabolitter og eventuelt metaboliseret kulstof, der er indbygget i fiskevævet i organiske

molekyler. BCF-værdier bestemt ved anvendelse af radioaktivt mærkede stoffer kan være overestimerede. For nogle stoffer, som f.eks. DDT og benzo(a)pyren, er metabolitterne mere toksiske end det oprindelige stof, hvorfor BCF-værdier, der inkluderer både det oprindelige stof og eventuelle metabolitter, kan være vigtige for vurdering af stoffets effekter i det akvatiske miljø. Medmindre der er dokumentation for, at eventuelle metabolitter af et stof ikke har nogen toksisk effekt, bør risikoen for effekter af eventuelle metabolitter altid tages i betragtning.

Tensider

Anioniske, nonioniske, kationiske og amfotere tensider består af meget forskellige kemiske stoffer, og dette gør det vanskeligt at udstikke generelle regler for vurdering (og estimering) af potentiel bioakkumulerbarhed. Eksperimentelt bestemte BCF-værdier viser, at BCF øges med stigende hydrofobicitet, dvs. at BCF f.eks. forøges med stigende længde af den hydrofobe alkylkæde og med aftagende længde af den hydrofile ethoxylat-kæde. Dette er illustreret for alkoholethoxylater i nedenstående tabel 4.2.

Tabel 4.2

Eksperimentelt bestemte BCF-værdier for *Pimephales promelas* af alkoholethoxylater (AE) med forskellige kædelængder og ethoxyleringsgrad (Efter Tolls 1998)

AE	BCF
C ₁₃ EO ₄	233
C ₁₃ EO ₈	30-55
C ₁₄ EO ₄	237
C ₁₄ EO ₈	57-135
C ₁₄ EO ₁₁	16
C ₁₄ EO ₁₄	<5
C ₁₄ EO ₈	388

Oktanolvand-fordelingskoefficienten (K_{ow}) kan vanskeligt bestemmes eksperimentelt for tensider, idet stofferne vil danne emulsioner. Hvis der ikke findes en eksperimentelt bestemt BCF-værdi, kan en $\log K_{ow}$ -værdi beregnes ud fra QSAR-metoder (QSAR, Quantitative Structure Activity Relationships; se nedenfor). For alkoholethoxylater er der med QSAR beregnet biokoncentreringsfaktorer (BCF), som i rimelig grad stemmer overens med den eksperimentelt bestemte bioakkumulering. En direkte sammenhæng mellem beregnet K_{ow} og bioakkumulerbarhed er dog ikke nødvendigvis gældende for andre tensider. Vurderinger af tensiders potentielle bioakkumulerbarhed bør derfor altid foretages med forsigtighed.

Oktanolvand fordelingskoefficient (K_{ow})

Hvis der ikke foreligger eksperimentelle BCF data, kan BCF beregnes på baggrund af K_{ow} . K_{ow} kan være bestemt efter metoderne beskrevet i 'Shake Flask' metoden (OECD 107, 1995); 'HPLC' metoden (OECD 117, 1989); EEC A.8. (1992); EPA-OTS (1982); EPA-FIFRA (1982); ASTM (1993) og 'Slow stirring' metoden (OECD draft, 1998). 'Shake-flask' metoden anbefales, når $\log K_{ow}$ er mellem -2 og 4; HPLC-metoden anbefales, når $\log K_{ow}$ er mellem 0 og 6, og 'Slow stirring' metoden anbefales, når $\log K_{ow}$ er mellem -2 og 8.

Anvendelse af QSAR til bestemmelse af K_{ow}

Det er ikke altid muligt eksperimentelt at bestemme en K_{ow} -værdi. F.eks. kan K_{ow} ikke bestemmes for meget vandopløselige stoffer, meget hydrofobe stoffer ($\log K_{ow} > 8$) og overfladeaktive stoffer (tensider). I disse tilfælde kan det være nødvendigt at beregne K_{ow} -værdien ved anvendelse af QSAR-metoder.

Der er udviklet adskillige QSAR-metoder til beregning af K_{ow} . Fire kommercielle PC-programmer er tilgængelige og ofte anvendt ved risikovurderinger af kemiske stoffer, hvis der ikke foreligger eksperimentelle data: CLOGP ($0 < \log K_{ow} < 9$), KOWWIN ($-4 \leq \log K_{ow} \leq 8$), AUTOLOGP ($\log K_{ow} > 5$) og SPARC ($\log K_{ow} > 5$).

4.1.3 Akvatisk giftighed

Begreberne LC_{50} (Lethal Concentration) og EC_{50} (Effect Concentration) anvendes til at beskrive et stofs akutte giftighed over for vandlevende organismer og angiver den koncentration af stoffet, hvor halvdelen af en gruppe forsøgsorganismer dør eller påvirkes på anden vis efter eksponering i en given eksponeringsperiode. Typisk testes stoffets toksicitet over for tre trofiske niveauer: alger, krebsdyr og fisk.

Akut toksicitetstest

- *Test med alger*
Giftigheden over for alger undersøges typisk ved eksponering over 72 timer, hvor hæmningen af algernes vækstrate bestemmes. Giftigheden over for alger bør være undersøgt efter retningslinierne givet i en af følgende guidelines: OECD 201; ISO 8692; ISO 10253; PARCOM (1995), EC (1996), ASTM (2000). Egentlig er test med alger over 72 timer en kronisk test (da den omfatter flere 'generationer'), men resultaterne anvendes ofte på linje med de øvrige korttidstest med krebsdyr og fisk.
- *Test med krebsdyr*
Giftigheden over for krebsdyr testes typisk ved eksponering over 48 timer, hvor hæmning af dyrenes mobilitet bestemmes. Giftigheden over for krebsdyr bør være undersøgt efter retningslinierne givet i en af følgende guidelines: OECD 202; ISO 6341; PARCOM (1995); EC (1996); ASTM (2000).
- *Test med fisk*
Giftigheden over for fisk testes typisk ved eksponering over 96 timer, hvor koncentrationen for 50% dødelighed bestemmes. Giftigheden over for fisk bør være undersøgt efter retningslinierne givet i en af følgende guidelines: OECD 203; ISO 7346(1-3); PARCOM (1995); EC (1996); ASTM (2000).

Speciel opmærksomhed ved fortolkning af data

Ved anvendelse af akutte toksicitetsdata fra opslagsværker og databaser bør det sikres, at testorganismen er angivet, at testperioden er inden for det acceptable i forhold til ovennævnte guidelines, samt at der er taget hensyn til stoffets stabilitet. Er stoffet f.eks. flygtigt eller let nedbrydeligt bør testene (krebsdyr og fisk) være udført som semistatiske test med vandskifte hver 24. time. De bedste testbetingelser opnås ved gennemstrømningsforsøg (flow-

through test), hvor eksponeringskoncentrationen holdes konstant over testperioden.

Med henblik på at anvende pålidelige data til den sammenlignende miljøvurdering af kemiske stoffer bør der primært søges data for almindeligt accepterede og relevante vandlevende organismer. Eksempler på sådanne organismer er angivet nedenfor.

Alger:

Pseudokirchneriella subcapitata (tidligere *Selenastrum capricornutum*)

Scenedesmus subspicatus

Chlorella vulgaris

Skeletonema costatum

Phaeodactylum tricornerutum

Microcystis aeruginosa

Krebsdyr:

Daphnia magna

Daphnia pulex

Ceriodaphnia

Acartia tonsa

Artemia salina

Gammarus pulex

Nitocra spinepes

Mysis (Mysidopsis bahia)

Fisk:

Regnbueørred (*Oncorhynchus mykiss*)

Fathead minnow (*Pimephales promelas*)

Zebrafisk (*Danio rerio*)

Bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*)

Risfisk (*Oryzias latipes*)

Karpe (*Cyprinus carpio*)

Guldrimte (*Leuciscus idus melanotus*)

Guppy (*Poecilia reticulata*)

Pighvar (*Scophthalmus maximus*)

4.1.4 Datakilder

Ved miljømæssig vurdering af tensider m.v. baseres vurderingen oftest på oplysninger fra datablade, databaser, håndbøger eller primær litteratur. Der kan desuden indhentes ikke-offentliggjorte data fra råvareleverandører og producenter.

Den lettest tilgængelige datakilde er de datablade, producenter er forpligtiget til at udarbejde for kemiske produkter i henhold til lovgivningen. Andre datakilder er lister over miljø- og sundhedsfareklassificering af kemiske stoffer, databaser og håndbøger samt primær litteratur.

Miljøvurdering på baggrund af datablade

For de tensider, der er vurderet i dette projekt, er der som minimum modtaget et datablad fra producenterne. I nogle tilfælde er der modtaget yderligere data. Data er præsenteret som en lille rapport, der beskriver resultater, testmetoder m.v. Det vurderes, at malingproducenter kan få adgang til sådanne oplysninger fra råvareleverandører, eventuelt ved indgåelse af fortrolighedsaftale.

I andre tilfælde er der modtaget sikkerhedsdatablade for en serie næsten identiske tensider. På baggrund af disse data er det muligt at vurdere, om tensidernes egenskaber ændres i forhold til f.eks. antallet af ethoxygrupper eller længden af alkylkæden.

Andre datakilder

Andre datakilder omfatter databaser, håndbøger og bibliografiske databaser, hvor der kan søges efter primær litteratur. Nedenfor er listet en lang række datakilder, der vurderes at være velegnede til miljømæssig selv vurdering af tensider og andre kemiske stoffer. Udbuddet af databaser, håndbøger, hjemmesider m.v. med adgang til miljødata udvikles konstant. Der vil derfor altid være et behov for at følge udviklingen for offentliggjorte data på især internettet. Listen dækker generelle datakilder og er ikke udtømmende.

Tabel 4.3
Liste over datakilder

Navn	Indgang	Indhold
Aquire. US EPA database www.epa.gov/med/databases/databases.html#aquire	CAS-nr.	Data fra akvatiske test for toksicitet og bioakkumulering
SRC-LogKow www.esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm	CAS-nr. Kemisk struktur	Beregning af Log K _{ow}
IUCLID 2000, CD rom	CAS-nr. Navn Synonym	Miljødata for kemiske stoffer der produceres i stort volumen i EU
ChemDat. The Merck Chemical Database. Merck 1999. CD rom	CAS-nr. Navn Kemisk formel	Fysisk kemiske forhold
Verschueren, K. (2000). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 3 rd Edition. Van Nostrand Reinold. CD rom	Fritekstsøgning	Miljødata herunder fysisk kemiske data
Miljø- og Energiministeriet (1996). Bekendgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet	CAS-nr. Navn	Vandkvalitetskriterier for udvalgte kemikalier, EU liste 1 og liste 2
Nikunen, E., R. Leinonen, & A. Kultamaa (1990). Environmental Properties of Chemicals.	CAS-nr. Navn	Miljødata, herunder fysisk kemiske data
Howard, P.H. (1989). Handbook of environmental fate and exposure data from organic chemicals. Vol. I-V. Publ., Chelsea, Michigan.	CAS-nr. Navn	Miljødata for udvalgte kemikalier (opløsningsmidler, biocider, høj volumen kemikalier m.v.)

Navn	Indgang	Indhold
Madsen, T., H.B. Boyd, D. Nylen, A.R. Pedersen, G.I. Petersen & F. Simonsen (2001). Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Miljøprojekt nr. 615. Danish Environmental Protection Agency, Ministry of Environment and Energy, Copenhagen, Denmark, 201p.	Tensidtype Navn	Miljø- og sundhedsdata for almindeligt anvendte tensider i husholdnings rengøringsmidler og kosmetik
Chemfinder: Cambridge Soft Corporation. www.chemfinder.com	CAS-nr, Kemisk navn Handelsnavn	CAS-nr. Synonymer til kemiske navne. Generelle data samt links til producenter andre databaser m.v.
RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances)	CAS-nr. IUPAC-navn Einecs nr. Handelsnavn	Økotoksikologiske data i meget kort form.
ECETOC, Inventory of Critical Reviews on Chemicals, 1996	Navn, synonym, CAS-nr.	Oversigt over udførte miljø og sundheds vurderinger af kemiske stoffer (angivelse af referencer)
Talmage, S. S. (1994). Environmental and human safety of major surfactants. Alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. The Soap and Detergent Association. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.		Miljøforhold for APE og AE

Bibliografiske databaser

ASFA
 BIOSIS
 Current Contents
 Dialog SourceOne-Engineering
 Energy Science and Technology
 Enviroline
 Environmental Bibliography
 Geobase
 Life Science Collection
 Pascal
 Periodical Abstract Plustext
 Pollution Abstracts
 SCISEARCH
 TOXBIO
 TOXLINE
 Water Res. Abstr.

4.2 Sundhedsvurdering

Viden om stoffernes sundhedsmæssige egenskaber forudsætter, at der indhentes oplysninger om en række parametre, såsom akut giftighed ved indånding, ved indtagelse og ved optagelse gennem huden, evne til at

fremkalde langtidseffekter, evne til at fremkalde overfølsomhedsreaktioner (allergi) samt irriterende og ætsende egenskaber.

Ved den sundhedsmæssige vurdering af stofferne anvendes retningslinier for klassificering af stoffer for akut toksicitet, ætsende og lokalirriterende virkninger, sensibiliserende virkninger, kræftfremkaldende, mutagene og reproduktionstoksiske virkninger samt andre toksikologiske egenskaber angivet i Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 1065 af 30. november 2000. Endvidere inddrages data om svag hud- og /eller øjenirriterende samt sensibiliserende effekter, hvor den foreliggende dokumentation er utilstrækkelig til klassificering jf. EU-retningslinier.

Erfaringsmæssigt er de dominerende sundhedsfarlige egenskaber af de anbefalede tensidtyper til maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser, an- og nonioniske tensider, akut toksikologiske effekter og irritationseffekter på hud og øjne. Langtidseffekter af disse tensidtyper ses meget sjældent, men kan dog, med APE og mistanke om hormonforstyrrende effekter som eksempel, ikke kategorisk udelukkes.

4.2.1 Tensiders generelle sundhedsmæssige egenskaber

Tensiders påvirkning af sundheden

Tensider har generelt en lav giftighed over for mennesker. I højere koncentrationer kan stofferne føre til lokalirritation af hud og slimhinder i øjne og åndedrætsorganer. Stoffernes affedtende egenskaber har indflydelse på hudens normale, beskyttende fedtlag. Følsom eller beskadiget hud er mere modtagelig end normal hud. Stænk i øjet fra flydende tensider kan forårsage kraftig irritation og smerter. Indånding af tensider i høje koncentrationer i form af dampe, aerosoler eller støv kan påvirke lungefunktionen. Indtagelse kan føre til en relativt stærk irritation af slimhinderne. Langtidsvirkninger af tensider ses sjældent. For flere AP og APE med en til to ethoxygrupper foreligger der dog dokumentation for hormonlignende effekt.

Tensiders påvirkning af huden

Tensidernes fysiske og kemiske egenskaber indebærer, at de er i stand til at opløse og emulgere lipider og denaturere strukturproteiner og enzymer. Stofferne kan bl.a reagere med biologiske membraner, som er opbygget af lipider og proteiner, og de toksikologiske effekter af tensider er forårsaget af de nævnte egenskaber. Efter lang tids gentagen hudkontakt med tensider kan selv de mindst irriterende tensider give gener. Ved hudkontakt fjerner tensiderne først hudens naturlige fedtlag, olier og fugtighed. Ved vedvarende kontakt opløses dybereliggende lipider, som medfører denaturering af hudens keratin, hvilket resulterer i ødelæggelse af hornlagets membraner. Huden bliver tør og ru. Næste trin er, at tensiderne trænger længere ind i hudens lag og medfører rødme og væskeudtræden. Tensiderne nedsætter altså hudens normale beskyttelse, og huden bliver dermed mere gennemtrængelig for andre stoffer.

Der lader til at være en sammenhæng mellem lokalirriterende effekter på huden og længden af den lipofile alkylkæde. Det har vist sig, at for de anioniske tensider, fedtsyresæber og alkylsulfater, er den maksimale, lokalirriterende effekt fundet hos tensider med kædelængde C12. Det er dog kun små mængder af tensider, som absorberes gennem intakt hud. Hvis overhuden fjernes helt eller delvist, f.eks. hvis huden beskadiges, vil hudabsorptionen øges væsentligt.

Det er her endvidere vist sig, at der er en sammenhæng mellem tensidernes potentiale for proteindenaturering og deres påvirkning af huden, idet jo større potentialet for proteindenaturering er, jo større hudirritation. Graden af proteindenaturering afhænger i høj grad af tensidtypen. Ved forsøg med hudkeratin, har man målt mængden af sulfhydrylgrupper (SH), som frigives, når proteinet denatureres. Det er SH-grupperne, som kæder keratinmolekyler sammen. Det viser sig, at anioniske tensider denaturerer keratin, mens nonioniske tensider ikke gør det. C12- og C14-homologe alkylkæder udviser den største aktivitet. Øget hudgennemtrængelighed forårsaget af tensider skyldes hovedsageligt keratindenaturering i følge med hævelse i vævet.

Skader på huden forårsaget af tensider er generelt ikke af allergisk karakter. Tensider udviser sjældent allergifremkaldende egenskaber. Lokalirriterende eksem er langt mere almindelig end allergisk eksem efter påvirkning af tensider. I de fleste tilfælde skyldes allergier ved kontakt med tensider, at tensiderne har gjort huden mere sårbar over for allergener i omgivelserne, herunder kan urenheder i de overfladeaktive stoffer give allergi.

I det følgende beskrives kort de non- og anioniske tensiders toksikologiske effekter, idet det er disse to hovedtyper af tensider, der har vist sig at være de mest relevante i forbindelse med substitution af APE i maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser.

4.2.2 Nonioniske tensider

De nonioniske tensider er sammensat af ikke-polære kulstofkæder forbundet med en polær del, som består af gentagende ethoxygrupper ($-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)-$, (EO)). Antallet af ethoxygrupper er sammen med alkylkædelængden bestemmende for vand- og fedtopløseligheden. Et lavt antal ethoxygrupper er forbundet med god fedtopløselighed, mens et højt antal ethoxygrupper giver god vandopløselighed. Der er et negativt lineært forhold mellem graden af ethoxylering og toksicitet, idet kortere EO-kæde betyder større toksisk effekt. Den maksimalt observerede irritation er ved en ethoxyleringsgrad på 6 EO.

Foreslåede alternative nonioniske tensider til substitution af APE i maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser omfatter nedenstående tensidtyper:

- Alkoholethoxylater: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$,
- Alkoholalkoxylater: som alkoholethoxylater, men den hydrofile del af tensidet består både af ethoxylatgrupper (EO: $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2$) og propoxylatgrupper (PO: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$)
- Alkylmonoethanolamid ethoxylater: $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$

Nonioniske tensider er sammen med amfotere tensider de mindst hudirriterende overfladeaktive stoffer. Stofferne har ingen nettoladning og danner derfor kun hydrofobe bindinger med proteiner. Proteinerne vil således ikke blive inaktiveret af nonioniske tensider.

Undersøgelser om hudgennemtrængelighed viser, at nonioniske tensider generelt absorberes gennem huden i større grad end anioniske og kationiske tensider. Hudabsorptionen mindskes dog med en øget ethoxylering. Det gælder for nonioniske tensider, at hudabsorptionsevnen er faldende fra et ethylenoxidindhold på 6 enheder eller mere. Hudgennemtrængeligheden formindskes altså med en tiltagende grad af ethoxylering. Dette kan forklares ved, at et lavt indhold af EO betyder større fedtopløselighed.

4.2.3 Anioniske tensider

I maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser er nedenstående typer af anioniske tensider foreslået som alternativer til APE:

- Alkylsulfater: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OSO}_3-\text{Na}$ (AS)
- Lineære alkylbenzensulfonater: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3-\text{Na}$ (LAS)
- Alkylethersulfater: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OSO}_3\text{Na}$ (AES)
- Alkylethoxyfosfatestre: $\text{H}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OPO}_2-\text{OR}-\text{Na}$

Anioniske tensiders sundhedsmæssige effekter er ligesom for nonioniske tensider overvejende af irriterende karakter. Stofferne udviser lav akut toksicitet.

Anioniske tensider har generelt en relativt større hudirritationseffekt end andre tensider. Den indbyrdes rangorden i relation til hudirritation er omtrent: LAS > AS > AES. Dette er en generalisering. Der er enighed om, at alkylethersulfater viser mindre irriterende effekter end de øvrige typer af anioniske tensider.

Anioniske tensider er gode til at opløse og denaturere proteiner i forholdsvis lave koncentrationer. Tensiderne danner komplekser med proteinerne ved polære og hydrofobe interaktioner. Dette fører til inaktivering af f.eks. enzymer.

For homologe serier af anioniske tensider er sammenhængen mellem kædelængde og irritationseffekt blevet undersøgt. Undersøgelserne har vist, at en alkylkædelængde på 12 kulstofatomer indebærer den største hudirritationseffekt, og det gælder både for tensider af typerne sulfater, sulfonater og carboxylater. C12-forbindelserne har altså større effekt end tensider med både længere og kortere kulstof-kædelængder. Når kædelængden øges, øges samtidig tensidets lipofile egenskaber, hvorved absorption til og gennemtrængelighed i biologiske systemer øges. Størrelsen af molekylet har dog også en betydning, idet der er en modsat sammenhæng mellem molekylstørrelse og hudgennemtrængelighed. Således vil en forøgelse af molekylstørrelsen formindske evnen til at trænge igennem biologiske membraner.

Ved øget grad af ethoxylering ses mindre hudirriterende egenskaber for forskellige alkylethersulfater. Evnen til at opløse stoffer i huden, som sandsynligvis medvirker direkte til tensidets irriterende effekter, er en funktion af både den polære gruppes ladning og af længden på den lipofile alkylkæde. Tensidernes polaritet er dog tilsyneladende mere væsentlig end længden af den lipofile kulstofkæde med hensyn til hudirriterende egenskaber.

Analogt til sammenhængen mellem alkylkædelængde af anioniske tensider og graden af hudirritation gælder for effekter på slimhinder, at der kan observeres en sammenhæng mellem alkylkædelængde og irritationseffekt, idet den maksimale øjenirritation ses ved C10-14-kædelængder.

4.2.4 Opsummering af parametre med indflydelse på tensiders irritationspotentiale

De overfladeaktive stoffer er tekniske kvaliteter, som består af en blanding af homologe molekyler af varierende længde af alkyl- og ethoxylatkæde. De potentielle, irritative effekter af disse parametre er illustreret i figur 4.1.

Alkylkædens længde

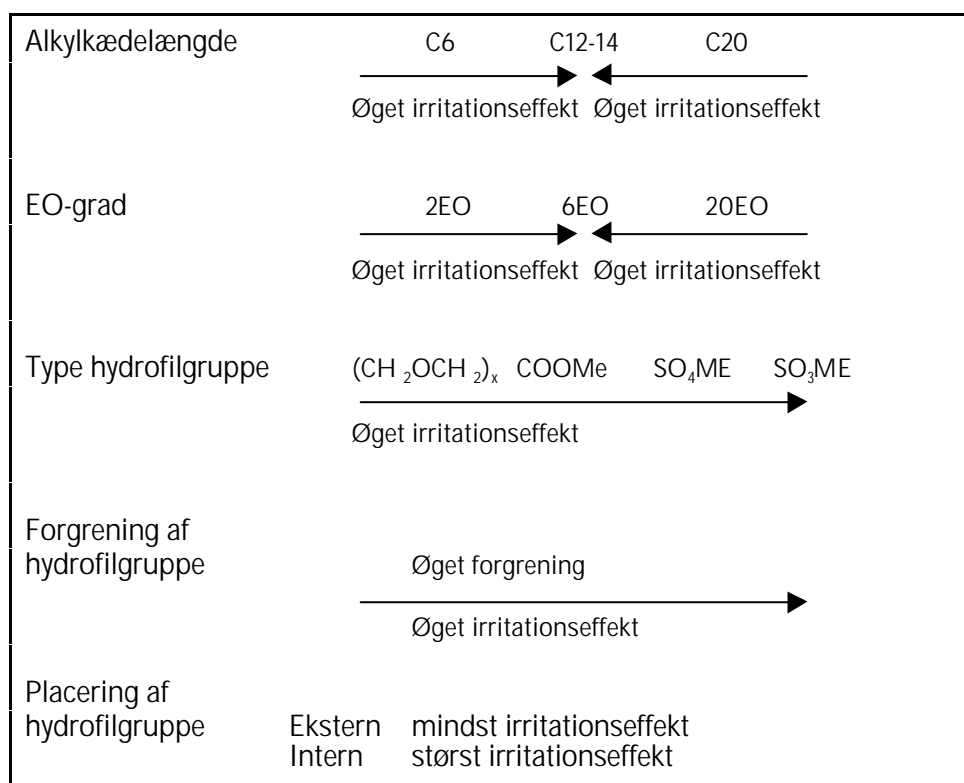
For anioniske tensider gælder generelt, at når kædelængden øges, øges den lipofile karakter (fedtopløsende evne) hos tensidet og dermed muligheden for at adsorbere til og gennemtrænge biologiske membraner. Undersøgelser viser, at ioniske (anioniske og kationiske) overfladeaktive stoffer med alkylkædelængder på C10-C14 har de mest ødelæggende effekter.

Ethylenoxidkædens længde

Nonioniske tensider og anioniske tensider af typen alkylethersulfater er opbygget af EO-grupper. For disse gælder, at stoffer med et lille antal EO-grupper optages bedre gennem huden end stoffer med lang kæde, og at den maksimalt observerede irritation er ved en ethoxylationsgrad på 6 EO. Den akutte toksicitet for alkoholethoxylater øges med en øget længde på ethoxylatkæden op til en længde på 10 EO enheder. En yderligere forøgelse af EO-kæden samt typen af alkylkæden synes kun at have mindre effekter.

Andre parametre

Andre parametre, som har en mere indirekte effekt på irritationspotentialet, og som tildels afhænger af ydre faktorer, er f.eks. molekylstørrelse, kritisk micelkoncentration (CMC) og koncentration, som er indbyrdes afhængige, samt kontakttid. Det er de opløste enkelte tensidmolekyler, som medfører irritation, da tensidaggregaterne (micellerne) er for store til at trænge igennem huden.



Figur 4.1
Graduering af irritationseffekter

4.2.5 Datakilder

Datagrundlaget for en sundhedsmæssig vurdering af et stof kan fremskaffes ved hjælp af en officiel klassificering af stoffet, sikkerhedsdatablad på stoffet, toksikologiske opslagsværker og praktiske erfaringer. I det følgende vil de tre først nævnte oplysningsveje blive beskrevet.

Klassificering og mærkning

Sundhedsfarlige, kemiske stoffer og produkter skal klassificeres og mærkes i henhold til gældende retningslinier fra Miljøstyrelsen, inden de markedsføres. I lovgivningen findes kriterier for, hvordan sundhedsfarlige stoffer skal klassificeres. At klassificere et kemisk stof indebærer, at man placerer stoffet i en eller flere fareklasser og tildeler stoffet risikosætninger. Klassificeringen af kemiske stoffer skal baseres på stoffets iboende egenskaber. Man skal inddrage al tilgængelig toksikologisk information ved bedømmelse af stoffet. Hvis stoffet opfylder nogle af kriterierne, skal det klassificeres som sundhedsfarligt. Et kemisk stof kan have flere sundhedsfarlige egenskaber. Samtlige stoffets sundhedsfarlige egenskaber skal fremgå af klassificeringen.

Bekendtgørelse nr. 329 af 16. maj 2002 indeholder regler for klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter (klassificeringsbekendtgørelsen) og bekendtgørelse nr. 733 af 31. juli 2000 (listen over farlige stoffer) indeholder klassificering og mærkning af ca. 1.500 kemiske stoffer. Klassificeringsbekendtgørelsen definerer stoffer som farlige, hvis de er optaget på listen over farlige stoffer, eller hvis de opfylder kriterierne for optagelse i en af fareklasserne.

Formålet med klassificering er, at identificere alle de iboende farlige egenskaber ved stoffet, der kan medføre ricisi ved normal håndtering eller brug.

Stoffer, der ikke er optaget på listen over farlige stoffer, skal altid selv vurderes. Ingen nonioniske eller anioniske tensider er på listen over farlige stoffer. Ved vurdering af nonioniske og anioniske tensider anvendes CESIO's klassificering af overfladeaktive stoffer. Disse klassificeringer bygger på tensidleverandørers test og er foretaget i henhold til kriterierne i EU-direktiverne. Producent eller leverandør skal lave en vurdering på baggrund af den viden, der er tilgængelig.

Oplysninger om stoffets farlighed skal søges hos producenten/leverandøren eller i faglitteraturen. Klassificering og mærkning af et stof kan ses ud fra fareetiketten og sikkerhedsdatabladet.

Sikkerhedsdatablad

Information om stoffets farlige egenskaber skal udover på fareetiketten gives i form af et sikkerhedsdatablad. Et sikkerhedsdatablad er de sikkerheds- og sundhedsmæssige oplysninger som lovgivningen kræver, at leverandøren skal give om et stof eller et produkt, såfremt stoffet eller produktet er omfattet af farlighedsbegrebet og samtidig sælges til erhvervsmæssig brug. Et sikkerhedsdatablad skal indeholde 16 punkter med information om blandt andet produktets sammensætning, indgående stoffers klassificering, førstehjælp, sikkerhedsanvisninger samt information om sundheds- og miljøfarlige egenskaber. Al information, som har betydning for sikkerheden på arbejdspladsen, skal angives. Både akutte og kroniske virkninger skal fremgå af sikkerhedsdatabladet. Der skal angives virkning både ved indånding, hudkontakt, øjenkontakt og indtagelse.

Sikkerhedsdatablade kan ikke alene anvendes som datagrundlag ved vurdering af et stofs sundhedsmæssige egenskaber, men mange af de oplysninger, der bør indgå i substitutionsovervejelser, kan hentes fra sikkerhedsdatablade, hvis disse er udarbejdet korrekt og opdateret med de nyeste lovgivningsreguleringer.

Følgende punkter i sikkerhedsdatabladet kan anvendes til vurdering af tensiders sundhedsfare:

Punkt 2: Her skal stoffet angives, hvis det er klassificeret enten i henhold til stofflisten eller ved en vurdering. Samtidig kan stoffets CAS-nr. eventuelt være angivet samt kemisk navn med angivelse af alkylkædelængde og/eller EO-grad. Dette er dog langt fra altid tilfældet.

Punkt 11: Her skal stoffets toksikologiske (sundhedsmæssige) virkninger ved kontakt med stoffet beskrives. Alle eksponeringsveje skal vurderes og effekter være beskrevet. Dette afsnit giver et indblik i risikoen ved brug af stoffet og kan henlede opmærksomheden på ricisi ved en specifik eksponeringsvej.

Punkt 15: Her gentages de oplysninger, som er anført på stoffets etiket om mærkning i henhold til Miljøministeriets regler om klassificering. Hvis stoffet er klassificeret, er angivet faresymbol, fareklasse og R- og S-sætninger. Da metoden til at indplacere tensider i sundhedsfaregrupper bygger på klassificeringssystemet, er disse relevante oplysninger.

Søgning af data

Formålet med søgning og indhentning af data er at kunne klassificere stoffet i henhold til Miljøstyrelsens kriterier for klassificering. Som tidligere nævnt fokuseres på akutte effekter og irritationseffekter, når det drejer sig om anioniske og nonioniske tensider, da langtidseffekter generelt er minimale.

Indhentning af data fra litteratur, opslagsværker, håndbøger og relevante databaser er et væsentligt led i en sundhedsvurdering af et stof.

Udgangspunktet for en søgning er et stofs CAS-nr. (Chemical Abstracts Service Registration number), et præcist kemisk navn (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) for stoffet eller et ELINCS-nummer (European List of Notified Chemical Substances) eller EINECS-nummer (European Inventory of existing Commercial Chemical Substances).

Søgning af toksikologiske data kan foretages som angivet nedenfor:

- Først gennemgang i generelle håndbøger for data om stoffet, eventuelt suppleret med datasøgning i de generelle databaser (RTECS, HSDB, ECDIN og for toksikologi: TOXLINE).
- Hvis der findes data om specielle effekter, søges der videre i specialhåndbøger, eller data søges i toksikologiske databaser. De indhentede data vurderes så i henhold til kriterierne for klassificering.
- Hvis man finder modstridende oplysninger, anvendes de oplysninger, der medfører den strengeste klassificering.
- I tilfælde af at der ikke kan findes tilstrækkelige oplysninger eller oplysninger i det hele taget, kan analogislutninger blive nødvendige.

Upublicerede data kan eventuelt fremskaffes fra producenten af stoffet.

Akutte toksikologiske data kan fås fra nedenstående håndbøger og databaser. Det er standardreferencer, som anses for at være gode kilder til oplysning om akutte effekter, såsom hud og øjenirritation.

Tabel 4.4
Liste over datakilder

Reference	Indgang	Information om effekter
Grant, W.M. (1986). Toxicology of the Eye. 3rd revised ed. Charles C. Thomas Publisher, Springfield, Illinois, USA	Kemisk navn	Giver data for øjenirritations potentiale, dog ikke helt nok til en klassificering. Data om akut toksicitet.
Gosselin, R.E., R.P Smith & H.C. Hodge (1984). Clinical Toxicology of Commercial Products. 5 th ed. Williams & Wilkins, Baltimore, USA	CAS-nr. eller IUPAC-navn	Data om akut giftighed.
Martindale (1996). The Extra Pharmacopoeia. Ed. J.E.F.Reynolds. Royal Pharmaceutical Society, London, UK	Kemisk navn Handelsnavn	Effekter observeret hos mennesker og især effekter ved hud- og øjenkontakt.
Sax, N.I. & R.J. Lewis, Sr. (1996). Dangerous properties of industrial Materials. 9 th ed. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.	CAS-nr. eller IUPAC-navn	Akut toksicitetsdata.

Reference	Indgang	Information om effekter
RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances)	CAS-nr. IUPAC-navn EINEC-nr. Handelsnavn	Toksikologiske data i meget kort form. Anvendes til at vurdere akut toksicitet, giver irritationsdata for hud og øjne.
Cronin, E. (1980). Contact Dermatitis. Churchill Livingstone, Edinburgh, London and New York.	Kemisk navn	Data om hudirritation og allergi.
Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4 th ed, 1993. John Wiley & Sons Inc., New York, USA	Kemisk navn	Data om akutte effekter. Irritation og allergi.
Foussereau, J., C. Benezra, & H. Maibach (1982). Occupational Contact Dermatitis. Clinical and chemical Aspects. Munksgaard, Copenhagen, Denmark.	Kemisk navn	Data om hudirritation og allergi.
HSDB (Hazardous Substances Data Bank).	CAS-nr. eller kemisk navn	Data om human eksponering.
Fisher (1986). Contact Dermatitis. 3 rd ed.	Kemisk navn	Data om hudirritation og allergi.
DOSE. Richardson: The Dictionary of Substances and their Effects, 1992-1994.	CAS-nr. eller kemisk navn	Generel allround data om akutte effekter.
Chemfinder: Cambridge Soft Corporation	CAS-nr. eller kemisk navn Handelsnavn	CAS-nr. Synonymer til kemiske navne.
CESIO. Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermediaires Organiques. CESIO recommendations for Anionic and Nonionic surfactants. January 2000.	Gruppenavn	Classification and labelling of surfactants for human health hazard according to the Dangerous Substances Directive
International Cosmetic Ingredient dictionary and Handbook (1997). 7 th ed. Editor J.S. Wenninge. Published by The Cosmetic, toiletry and Fragnance Association Inc.	CAS-nr. Handelsnavn	Angivelse af alkylkædelængde og EO-grad.
De Groot, Weyland & Nater (1994). Unwanted Effects of Cosmetics and drugs used in Dermatology. 3 rd ed. Amsterdam: Elsevier.	Kemisk navn	Data om hudirritation og allergi.
Grant, W.M. & J.S. Schuman (1993). Toxicology of the eye. 4 th ed. Charles C. Thomas Publisher. Springfield, Illinois, USA	Kemisk navn. Handelsnavn	Data om øjenirritation.
Gloxhuber, C. & K. Künstler (1992). Anionic surfactants. Biochemistry, toxicology, Dermatology. 7 th ed. Vol 43. Marcel Dekker Inc. New York. USA	Kemisk navn	Anioniske tensiders toksikologi.

5 Datasøgningsstrategi

Den foreslåede datasøgningsstrategi tager hensyn til, at der på det indledende niveau for både miljø- og sundhedsvurderingen tages udgangspunkt i det samme dokument, sikkerhedsdatabladet. Hvis datagrundlaget i sikkerhedsdatabladet ikke er tilstrækkeligt, udbygges miljø- og sundhedsvurderingen med data fra databaser, primærlitteratur, upublicerede producentoplysninger m.v. Et meget væsentligt forhold er at afveje grundigheden af miljø- og sundhedsvurderingen i forhold til betydningen af de beslutninger, der skal træffes på baggrund af vurderingens resultater. Som en konsekvens heraf kan det ikke anbefales, at miljø- og sundhedsvurderingen kun baseres på datablade fra én producent, når der er tale om substitution af kemikalier i maling, hvor substitution er forbundet med store omkostninger og tager lang tid.

5.1 Miljødatasøgningsstrategi

Når der søges efter data, foreslås datasøgningen foretaget i følgende rækkefølge: sikkerhedsdatablade, databaser, håndbøger, primærlitteratur og analogibetragtninger eller QSAR-beregninger. Testresultater kan af producenterne være omsat til en miljøfareklassificering og tilhørende R-sætninger, der også kan anvendes som udgangspunkt for miljøvurderingen. Da der kan være forskel på oplysningerne i sikkerhedsdatablade for samme tensidråvare fra forskellige leverandører/producenter, bør vurderingen baseres på sikkerhedsdatablade fra mindst to producenter. Da miljøoplysninger i sikkerhedsdatablade ofte er sparsomme, anbefales det altid at støtte informationen med opslag i databaser, håndbøger m.v. I nogle tilfælde kan det være relevant at anvende QSAR-beregninger, når der ikke foreligger tilstrækkelige data fra egentlige undersøgelser. Denne strategi for søgning af miljøoplysninger er summeret nedenfor.

1. Data søges i sikkerhedsdatablade for råvaren, der eventuelt suppleres med datablade for samme eller strukturelt beslægtede tensider. Bemærk om producenten har udført test på det pågældende tensid, eller om der henvises til test udført med strukturelt beslægtede tensider.
2. Data søges i databaser og håndbøger (se 4.1.4).
3. Data søges i primær litteratur. Relevant primær litteratur kan søges via bibliografiske databaser (se 4.1.4).
4. Ved mangel på data kan der anvendes data for andre råvarer med en beslægtet kemisk struktur. Alternativt kan der anvendes QSAR-beregninger, hvor kendskabet til stoffets kemiske struktur anvendes til at estimere nedbrydelighed, akvatisk giftighed og potentiel bioakkumulerbarhed. QSAR-beregninger anvendes normalt som grundlag for vurdering af bioakkumulerbarhed (K_{ow} eller BCF) af tensider, fordi K_{ow} ikke kan bestemmes eksperimentelt for tensider og BCF-forsøg er omkostningskrævende. Hvis QSAR anvendes til estimering af nedbrydelighed og akvatisk toksicitet, anbefales det, at resultaterne valideres med undersøgelser i laboratoriet, når resultaterne skal

understøtte væsentlige beslutninger. Omvendt kan QSAR-beregninger understøtte data fra andre kilder.

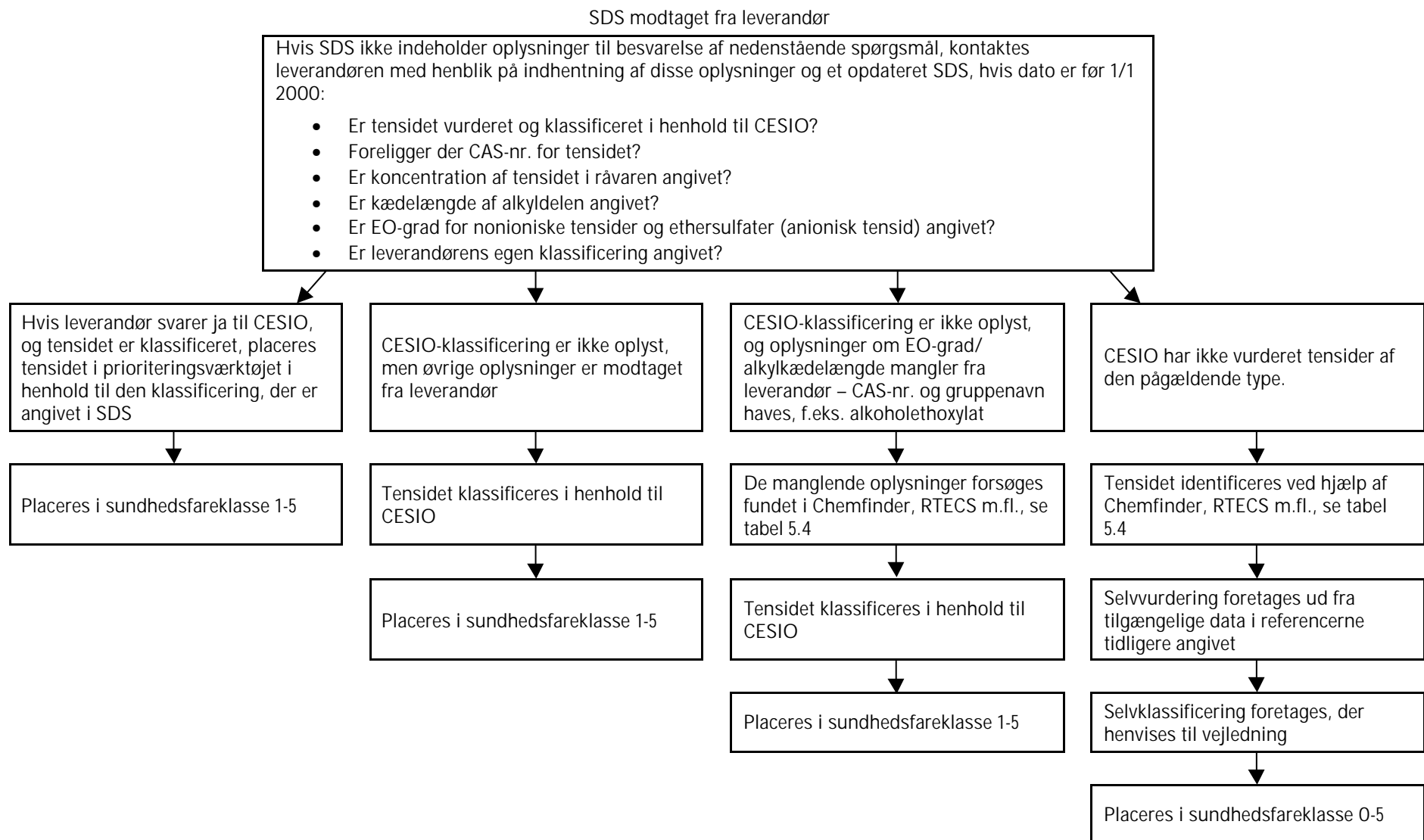
5.2 Sundhedsdatasøgningsstrategi

Når der søges data for sundhedsmæssige egenskaber, anbefales det at følge det nedenfor beskrevne flowdiagram og kontakte råvareleverandøren for yderligere oplysninger. Flowdiagrammet tager udgangspunkt i sikkerhedsdatablade for tensider modtaget fra leverandøren. Disse sikkerhedsdatablade indeholder generelt oplysninger på meget forskellige niveauer, hvilket der er forsøgt taget højde for i flowdiagrammet (se figur 5.1).

Følgende oplysninger er nødvendige til en vurdering og skal fremskaffes fra leverandør ud over et opdateret sikkerhedsdatablad:

- En sundhedsmæssig vurdering og klassificering af tensidet i henhold til CESIO
- CAS-nr. for stoffet
- Koncentrationen af tensidet i råvaren
- Alkylkædelængde
- EO-grad for nonioniske tensider og ethersulfater

Figur 5.1
Flowdiagram for søgning af sundhedsdata



6 Miljø- og sundhedsvurdering af foreslåede alternativer

I dette afsnit redegøres for resultatet af både screeningen og den grundigere miljø- og sundhedsmæssige vurdering af de foreslåede alternativer til APE. Prioriteringen af alternative tensider til APE er baseret på de sikkerhedsdatablade, der er modtaget fra enten bindemiddelproducenterne eller tensidproducenterne, samt på data, der er fundet i opslagsværker, databaser og primærlitteratur. For visse af tensiderne er der under indgåelse af fortrolighedsaftale udleveret yderligere oplysninger af producenterne. I bilag A er vist resultatet af miljø- og sundhedsscreeningen af de foreslåede alternativer til APE.

Den miljømæssige vurdering af APE og potentielle alternativer til APE i maling, træbeskyttelse, lime og fugemasser er summeret nedenfor (med angivelse af typisk miljøscore i parentes; 1-5 skala, hvor 1 er bedst).

APE (miljøscore 5)

Alternativer med acceptable miljøegenskaber:

Alkylsulfater (miljøscore 1-2)

Lineære alkylethersulfater (miljøscore 1-2)

Lineær alkylbenzensulfonsyre (miljøscore 1; ikke anaerobt nedbrydelig; opført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer)

Alkylmonoethanol ethoxylater (miljøscore 1)

Lineære alkoholethoxylater (miljøscore 1-2)

APE (sundhedsscore 3)

Alternativer med acceptable sundhedsegenskaber:

Alkylethersulfater (sundhedsscore 2-3)

Alkoholethoxylater, > 20 EO (sundhedsscore 1)

Alkoholalkoxylater, 3-9 EO og 4-6 PO (sundhedsscore 1)

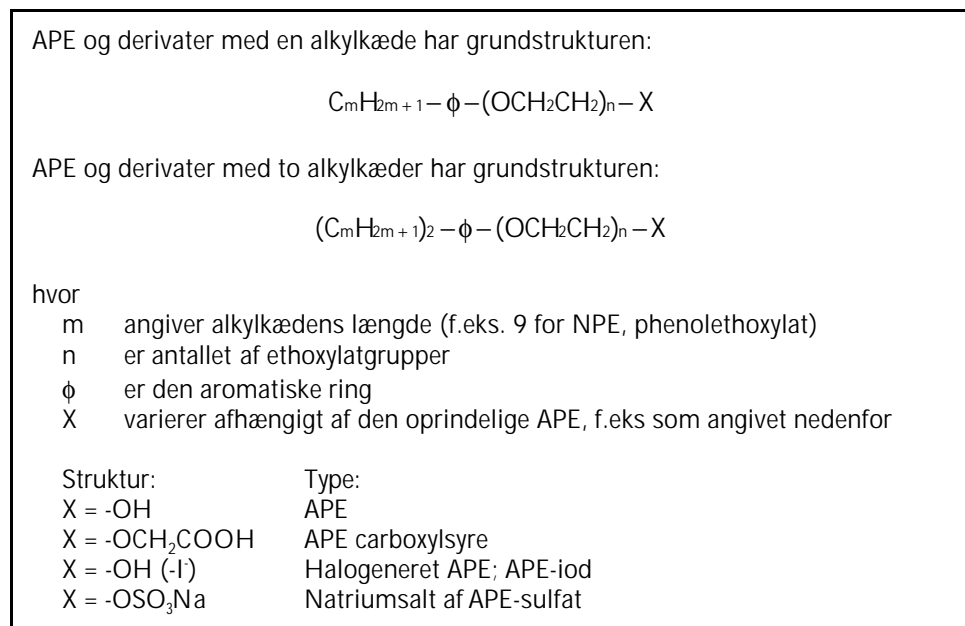
Alkylmonoethanolamid, > 12 EO (sundhedsscore 1)

Alkylethersulfater og alkoholalkoxylater, der er let nedbrydelige, er gode som alternativer til APE ud fra miljø- og sundhedsmæssige betragtninger; alkoholalkoxylater er dog karakteriseret af et relativt spinkelt datagrundlag, ligesom det er tilfældet for flere af de øvrige alternativer, der er nævnt ovenfor.

6.1 Miljø og sundhedsvurdering af APE

APE består kemisk set af en hydrofil (vandopløselig) og lipofil (fedtopløselig) del, opbygget omkring en phenolstruktur, hvortil der kan være bundet en eller to alkylkæder, som skitseret nedenfor (figur 6.1).

Med APE som udgangsstof kan forskellige derivater syntetiseres ved ændringer af den fjerneste ethoxylatgruppe, så APE omdannes til f.eks. alkylphenolethoxy carboxylsyre (APEC), halogeneret APE eller natriumsalt af APE-sulfat (illustreret ved erstatning af X i de nedenfor angivne grundstrukturer).



Figur 6.1
Strukturer af alkylphenoethoxylater (APE)

6.1.1 Miljøvurdering

Bionedbrydning

APE kan nedbrydes af mikroorganismer under aerobe forhold. Der er påvist en hurtig, aerob mineralisering af APE med lineær alkylkæde, mens nedbrydningen af forgrenede APE, der dominerer tekniske råvarer (ECB 2002), forventes at foregå med lavere hastighed. Eksempelvis er nonylphenoethoxylat (NPE) og nonylphenol (NP) med lineær alkylkæde hurtigt og fuldstændigt nedbrydelige under aerobe forhold i landbrugsjord tilsat slam (Gejlsbjerg *et al.* 2001). APE er fundet i såvel sekundært afløbsvand fra renseanlæg, som i spildevandsslam og akvatiske sedimenter (Field & Reed 1996, Ahel *et al.* 1994). Undersøgelser af sekundært afløbsvand fra renseanlæg har vist, at mere end 60% af den tilledte mængde APE kunne findes som stabile nedbrydningsprodukter i det sekundære afløbsvand (Ahel *et al.* 1994).

Den biologiske nedbrydning af APE under anaerobe forhold (som f.eks. ved udrådning af slam) fører til dannelse af alkylphenoler (AP) som de væsentligste nedbrydningsprodukter. Analyser af spildevandsslam fra 19 danske renseanlæg viste et gennemsnitligt indhold af kortkædede APE og AP på 15 mg/kg slam (tørvægt) (0,3-67 mg/kg) (Kristensen *et al.* 1996). Det er formodentlig den relativt langsomme, biologiske nedbrydning af forgrenede alkylkæder, der er årsag til, at disse stoffer ikke er hurtigt nedbrydelige, når slammet udsættes for aerobe (iltholdige) forhold ved blanding af slammet med landbrugsjord (Madsen *et al.* 1998).

Under aerobe forhold nedbrydes APE til kortkædede di- og monoethoxylater samt alkylphenol. De kortkædede AP2E og AP1E kan omdannes til såkaldte alkylphenoethoxy carboxylsyre med samme antal ethoxylatenheder (AP2EC og AP1EC). Mens den indledende nedbrydning af APE til AP2E og AP1E

forløber forholdsvist hurtigt, vil den videre omdannelse ofte være langsommere, hvilket resulterer i ophobning af AP1E, AP2E, AP1EC og AP2EC.

Det er vist, at omdannelsen af bromerede og chlorerede APE er langsommere og mere ufuldstændig end omdannelsen af APE uden halogen-substituent. Iod-substitueret APE vurderes at have en nedbrydelighed, der svarer til Br- og Cl-APE (Madsen 1996).

Den biologiske omdannelse er tilsyneladende relativt hurtig for kortkædede alkylphenoethoxy carboxylsyre (APEC) med 1-3 ethoxylatenheder, mens nedbrydningen af langkædede APEC kræver længere tids adaptation (Ball *et al.* 1989). Dette forhold er det omvendte af det, der er gældende for APE.

AP er de mængdemæssigt mest betydende af de kendte nedbrydningsprodukter fra den anaerobe omdannelse af APE, der også fører til dannelse af AP1E og AP2E. Som under aerobe forhold er den indledende fraspaltning af ethoxylatgrupper hurtig, og APE med to eller flere EO omdannes næsten fuldstændigt til AP1E. AP1E omdannes herefter gradvist til AP, APEC samt en række ukendte produkter. Dannelsen af AP modsvarer op til 18% af den totale mængde APE (Madsen 1996). De foreliggende data for anaerob nedbrydning af langkædede APEC tyder på dannelse af stabile kortkædede forbindelser, som AP1EC og AP2EC og muligvis AP.

Bioakkumulerbarhed

Der foreligger data for bioakkumulering af NP1E, NP2E og NP i forskellige organismer, der lever i ferskvand. NP1E er fundet i koncentrationer på 80 mg/kg i algen *Cladophora glomerata* og 0,06-7,0 mg/kg i forskellige fisk. Desuden er biokoncentreringsfaktoren (BCF) estimeret til 3-300 for fisk (Ahel *et al.* 1993). For oktylphenol (OP) er BCF angivet til 469 for fisken *Cyprinus carpio* (Nordic Council of Ministers 1996).

NP er fundet i koncentrationer på 38 mg/kg i alger og 1,6 mg/kg i fisk. De målte BCF-værdier for NP i fisk er henholdsvis 280 (Ahel *et al.* 1993) og 271-344 (Weeks *et al.* 1998). For NP foreligger der desuden følgende BCF-værdier: 1.300 for fisk, 110 for krebsdyr, 4.120 for muslinger samt 10.000 for makrofyttiske alger.

Baseret på ovenstående observationer konkluderes det, at ferskvandsalger ikke direkte er involveret i trofisk transport af NP til fisk, men at biomagnificering kan opstå via andre ruter, f.eks optagelse via ferskvandsinvertebrater (Nordic Council of Ministers 1996).

Økotoxicitet

Toksiciteten af APE over for vandlevende organismer er lavere end toksiciteten af de typiske nedbrydningsprodukter. F.eks er LC_{50} for NP16E fundet til 110 mg/l for fisk (48t, *Oryzias latipes*), mens nedbrydningsprodukter var væsentligt mere toksiske ($LC_{50} = 11,2$ mg/l for NP9E og 0,027-1,4 mg/l for NP) (tabel 6.1). De rapporterede NOEC-værdier for NP ligger mellem 0,0039 mg/l for *Mysidopsis bahia* og 0,024 mg/l for *Daphnia magna* (Jakobsen & Madsen 1998, Nimrod & Benson 1998). Toksiciteten af NPE er relateret til længden af ethoxylatkæden, idet toksiciteten forøges med faldende antal EO (Nordic Council of Ministers 1996). Med LC/EC_{50} -værdier under 1 mg/l kan såvel NP som OP betegnes som meget giftige for organismer, der lever i vand.

Tabel 6.1
Toksicitet af alkylphenolethoxylater og nedbrydningsprodukter over
for akvatiske organismer

Alkylphenolethoxylat (APE)	Nonylphenol (NP)	Oktylphenol (OP)	Øvrige nedbrydnings-produkter
LC ₅₀ (NP16E, fisk, <i>Oryzias latipes</i> , 48t): 110 mg/l ⁽¹⁾	LC ₅₀ (NP, fisk: <i>Oryzias latipes</i> , 48t): 1,4 mg/l ⁽¹⁾ LC ₅₀ (NP, fisk: <i>Oncorhynchus mykiss</i> , 96t): 0,48 mg/l ⁽¹⁾ L(E)C ₅₀ (NP, fisk, FW, <i>Oncorhynchus mykiss</i> , 96t): 0,23 mg/l ^(2,3) L(E)C ₅₀ (NP, FW, <i>Daphnia magna</i> , 48t): 0,19 mg/l ^(2,3) L(E)C ₅₀ (NP, mysis, SW, <i>Mysidopsis bahia</i> , 96t): 0,043 mg/l ^(2,3) L(E)C ₅₀ (NP, alge, FW, <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>): 0,4 mg/l ^(2,3) LC ₅₀ (NP, alge, SW, <i>Skelatonema costatum</i> , 96t): 0,027 mg/l ^(1,3) ----- NOEC (NP, mysis, SW,; <i>Mysidopsis bahia</i> , repr., 28 d): 0,0039-0,0067 mg/l ^(1,2,3) NOEC (NP, <i>Daphnia magna</i> , repr.): 0,024 mg/l ^(1,2,3) NOEC (NP, alge: <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>): 0,092 mg/l ⁽²⁾	LC ₅₀ (OP, fisk: <i>Cyprinus carpio</i> , 48h): 1,05 mg/l ⁽⁴⁾ LC ₅₀ (OP, mysis: <i>Mysidopsis bahia</i> , 48t): 1,83-7,07 mg/l ⁽⁴⁾ EC ₅₀ (OP, alger, 96t): 0,21-7,4 mg/l ⁽⁴⁾	LC ₅₀ (NP9E, fisk, <i>Oryzias latipes</i> , 48t): 11,2 mg/l ⁽¹⁾ L(E)C ₅₀ (NP9 eller 10E, fisk, FW, <i>Oncorhynchus mykiss</i>): 1,0 mg/l ⁽²⁾ LC ₅₀ (NP9E, fisk, FW, <i>Pimephales promelas</i> , 96t): 4,6 mg/l ⁽³⁾ L(E)C ₅₀ (NP9 eller 10E, FW, <i>Daphnia magna</i> , 48t): 14 mg/l ^(2,3) L(E)C ₅₀ (NP9 eller 10E, alge, FW, <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , 96t): 12 mg/l ^(2,3) ----- NOEC (NP9 eller 10E, <i>Daphnia magna</i>): 1,0 mg/l ⁽²⁾

¹⁾ Nimrod & Benson 1998

²⁾ Jakobsen & Madsen 1998

³⁾ Naylor 1998

⁴⁾ Nordic Council of Ministers 1996

Samlet miljøvurdering

APE vurderes at opfylde kriterierne for miljøscoren 5, da disse stoffer ikke er let nedbrydelige, og den akvatiske toksicitet af nedbrydningsprodukterne (nonylphenol, oktylphenol) er høj med EC/LC₅₀ < 1 mg/l.

6.1.2 Sundhedsvurdering

Absorption, metabolisme og udskillelse

Alkylphenoethoxylater nedbrydes (metaboliseres) i organismen dels ved forkortning af ethylenoxidkæden (EO-kæden), og dels ved carboxylering af alkylkæden.

For at undersøge NPE's udskillelse blev en række nonylphenoethoxylater med varierende antal EO, radioaktivt mærket med ^{14}C . Udskillelsen blev undersøgt i rotter over 7 dage ved at måle radioaktiviteten i urin, fæces og udåndingsluft. Langt størstedelen af den tilførte radioaktivitet blev genfundet i fæces og langt mindre i urinen. Samtidig viste undersøgelserne, at en stigende ethoxyleringsgrad indebar en øget radioaktivitet i fæces. Dette kan indikere, at der er ingen eller dårlig absorption fra mave-tarmkanalen (CIRP 1983, Larson *et al.* 1963, Knaak *et al.* 1966). Baseret på disse studier kan det konkluderes, at absorptionen i rotter er influeret af længden af EO-kæden, fordi forøgelse giver formindsket absorption fra mave-tarmkanalen. Der foreligger ingen data vedrørende hudabsorption, men man formoder at betydelig hudabsorption vil forekomme, da man i flere studier har påvist dermale LD_{50} -værdier (Østergård 1999).

Akut toksicitet

Nonylphenoethoxylater, hvor antallet af EO ligger mellem 2-40, udviser LD_{50} -værdier ved oral indgift til rotter, fra ca. 1 til 10 g/kg lgv. En ethoxyleringsgrad på 40 EO gav en LD_{50} -værdi for oral rotte på over 10 g/kg lgv. (CIRP 1983). Dette betyder, at nonylphenoethoxylater er svagt til ikke toksiske ved indtagelse, afhængig af ethoxyleringsgraden. Dette kan sammenholdes med, at CESIO anbefaler, at APE med 8-12 kulstofatomer og 7-11 EO klassificeres som farlig ved indtagelse (CESIO 2000).

Den akutte, dermale toksicitet er lav, idet de tilgængelige data for dermal LD_{50} hos kaniner ligger fra 2-10 g/kg lgv. De højeste LD_{50} -værdier ses ved de højeste antal EO-enheder, det vil sige at disse er de mindst giftige (Østergård 1999).

Hud og øjenirritation

Undersøgelser har vist, at nonylphenoethoxylater med lavere ethoxyleringsgrad viser moderat hudirritation. Stigende ethoxyleringsgrad formindsker hudirritationspotentialer. For øjenirritation gælder, at forbindelser med korte EO-kæder giver generelt alvorligere øjenirritation. NPE med 15, 30 og 40 EO er kun svagt øjenirriterende hos kaniner (CIRP 1983).

Disse data kan underbygges ved CESIO's klassificering, idet man her anbefaler, at APE med 7-14 EO klassificeres med risiko for alvorlig øjenskade, og APE med < 7 EO som irriterende for øjnene (CESIO 2000).

Allergi

Allergifremkaldende effekter er ikke blevet påvist i en "repeated insult patch test" udført på 168 personer med en 50% opløsning af NPE med henholdsvis 4, 9, 15 og 50 EO. Man observerede desuden ikke irritationseffekter i disse forsøg (CIRP 1983). I et andet forsøg (Nethercott *et al.* 1989), hvor man brugte Guinea pig maximization testmetode (GMT), blev AP6E ligeledes undersøgt for hudsensibiliserende potentialer. Heller ikke her blev påvist positive effekter, og det må konkluderes, at APE ikke anses som værende allergifremkaldende.

Langtidseffekter

For at undersøge APE's carcinogene potentiale blev APE med henholdsvis 4 EO og 9 EO givet i foderet til rotter i doser på 0,2 og 0,14 g/kg lgv./dag og til hunde i doser på 0,04 og 0,03 g/kg lgv./dag i 2 år. Der blev ikke observeret carcinogene effekter, men på grund af et utilstrækkeligt antal dyr i forsøgene anses disse studier ikke som pålidelige (CIRP 1983, Østergård 1999).

Der blev ikke observeret mutagene effekter i et mutagenicitetsstudie med *Salmonella typhimurium* (Ames test) på NPE med 9 EO og 30 EO (Meyer *et al.* 1988).

Når man skal teste stoffers mutagenicitet anvendes ofte Ames test, hvor man bestemmer evnen til at inducere mutationer i bakterien *Salmonella typhimurium*. Testen indikere, om et stof er mutagen og dermed i stand til at inducere irreversible forandringer i arvematerialet. Der sås ingen evidens for mutagenicitet ved testning af C9-11 EO6 i Ames test (Gingell og Lu 1991).

For at undersøge om NPE havde foster- eller reproduktionsskadelige effekter, blev NPE med henholdsvis 9 EO og 30 EO givet peroralt (gennem munden) og epikutant (under huden) til gravide rotter, fra dag 6-15 i graviditetsperioden, i doser på 50, 250 og 500 mg/kg lgv./dag for NP9E og 50, 250 og 1.000 mg/kg lgv./dag for NP30E. De undersøgelser, hvor NPE blev givet gennem munden, viste ingen reproduktionstoksiske og teratogene effekter for NP30E. Dog sås effekter som blandt andet vægttab hos mødre eksponeret med 500 mg NP9E/kg/dag. Epikutane doser af NP9E og NP30E som angivet ovenfor havde ingen effekt (Meyer *et al.* 1988).

Der blev heller ikke set langtidseffekter i 2 årigt fodringsforsøg med rotter og hunde. Her var de indgivne doser til rotter 0,14 g NP9E eller 0,7 g oktylphenolethoxylat -40 EO/kg lgv./dag. Til hunde var dosis 0,03 g NP9E/kg lgv./dag (Smyth & Calandra 1969).

Baseret på ovenstående observationer må konkluderes, at APE ikke har vist carcinogene, mutagene og teratogene effekter.

Den biologiske nedbrydning af APE fører som tidligere nævnt til dannelsen af APE med 1-2 EO og AP. Visse alkylphenoler (nonyl- og oktylphenol) har vist en svag østrogenlignende effekt i laboratorieforsøg, og både for APE med få EO-grupper og AP har man set østrogenlignende effekter i fisk og dafnier. Samtidig fandt man, at østrogenaktiviteten for NPE øges med formindskelse af kædelængden (Østergård 1999).

Stoffer med østrogenlignende effekter defineres som stoffer, der ikke dannes i organismen men er i stand til at efterligne naturlige østrogenernes egenskaber. AP anses for at være østrogenlignende stoffer med lav østrogenpotens.

Alkylphenoler af typen nonylphenol (CAS-nr. 25154-52-3) og 4 tert-oktylphenol (CAS-nr. 140-66-9) er på EUs prioriteringsliste over stoffer mistænkt for at have hormonlignende effekter vurderet at høre til en gruppe på 66 stoffer, hvor der foreligger dokumentation for hormonforstyrrende effekter i levende organismer (European Commission DG ENV: Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruptions - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting).

Klassificering

APE (C8-12) er ifølge CESIO klassificeret som irriterende og sundhedsskadelig afhængig af antallet af EO-enheder:

EO 1-7 giver irriterende (Xi) med R36 (Irriterer øjnene) og R38 (Irriterer huden)

EO > 7-11 giver sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade)

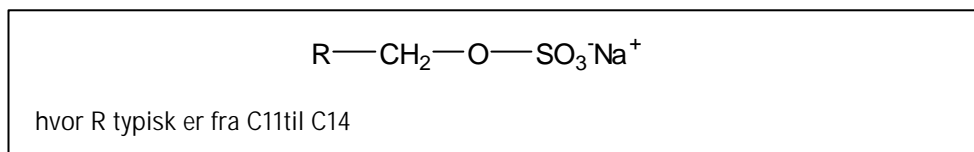
EO > 11-14 giver Irriterende (Xi) med R41

EO > 14 er ikke klassificeret

APE er vurderet at opfylde kriterierne for sundhedsscore 3.

6.2 Miljø- og sundhedsvurdering af alkyl sulfater

Alkylsulfater (AS) er anioniske tensider, dvs. negativt ladede, overfladeaktive stoffer. De foreslåede alternativer til APE er alle lineære (ikke forgrenede alkylkæder) med alkylkæder fra 11-14 kulstofatomer (C11-C14). Strukturen fremgår af figur 6.2



Figur 6.2

Struktur af alkyl sulfater

6.2.1 Miljøvurdering

Lineære alkylsulfater betegnes som let bionedbrydelige, ikke bioakkumulerbare stoffer med enkelte EC/LC₅₀-værdier over for akvatiske organismer ≤1 mg/l.

Både primære og sekundære alkylsulfater opfylder kriterierne for let nedbrydelighed i standardiserede test.

Den primære, biologiske nedbrydning forløber over få dage efterfulgt af en hurtig, fuldstændig biologisk nedbrydning. Der er talrige studier, der bekræfter, at lineære alkylsulfater har en hurtigere både primær og fuldstændig biologisk nedbrydelighed end alle andre anioniske tensider. Enkeltforgrenede alkylsulfater nedbrydes ligeledes hurtigt, men flere forgreninger på alkylkæden nedsætter hastigheden og graden af den primære, biologiske nedbrydning betydeligt (Madsen *et al.* 2001).

Både lineære og 2-alkyl-forgrenede, primære alkylsulfater nedbrydes desuden under anaerobe forhold.

Alkylsulfater vurderes generelt at have et lavt potentiale for bioakkumulering i akvatiske organismer. Der er ved test fundet bioakkumuleringsfaktorer på mellem 7 og 73 (Madsen *et al.* 2001).

Toksiciteten over for akvatiske organismer (EC/LC₅₀) ligger typisk i intervallet 1-100 mg/l, men i test med følsomme arter (f.eks. *Acartia tonsa*) ses i nogle

tilfælde EC/LC₅₀-værdier under 1 mg/l. Der er en tendens til, at toksiciteten forøges med stigende alkylkædelængde (Madsen *et al.* 2001).

Samlet miljøvurdering

På ovennævnte baggrund vurderes de miljømæssige egenskaber for alkylsulfater at svare til kriterierne for miljøscore 2. Visse forgrenede alkylsulfater kan dog have en lavere akvatisk giftighed, hvilket medfører miljøscoren 1, hvis stofferne er let nedbrydelige under aerobe forhold.

6.2.2 Sundhedsvurdering

Absorption, metabolisme og udskillelse

Alkylsulfater absorberes hurtigt fra mave-tarmkanalen efter indtagelse. Når alkylsulfater metaboliseres dannes der bl.a. smørsyre-4-sulfat, og alkylsulfater og metabolitter heraf udskilles hovedsagelig via urinen og i mindre mængde via fæces (IPCS 1996).

Absorptionen af alkylsulfater gennem intakt dyrehud er minimal, og da menneskehud er mindre permeabel end dyrehud, vil absorptionen her være endnu mindre. Ved beskadiget hud kan absorptionen dog øges betragteligt. Den optimal perkutane absorption synes at ske ved en alkylkædelængde på 12 kulstofatomer i den lipofile del af tensidet (SFT 1991).

Akut toksicitet

Den akutte, orale toksicitet for alkylsulfater anses som værende lav. Dette kan ses ud fra LD₅₀-værdierne efter oral indgift til rotter, idet disse ligger fra 1.000-15.000 mg/kg/lgv. Den laveste LD₅₀-værdi ses for C12-alkylkæden og dermed den højeste akutte toksicitet. De akutte symptomer ved indtagelse af alkylsulfater er lokal ødelæggelse af slimhinden i mave-tarmkanalen (Gloxhuber & Künstler 1992).

De angivne værdier i litteraturen er i overensstemmelse med CESIO's anbefalede klassificering af alkylsulfater, hvor alkylsulfater med 12 kulstofatomer i den hydrofobe alkylkæde klassificeres som farlig ved indtagelse (CESIO 2000).

Hud- og øjenirritation

Koncentrerede opløsninger af alkylsulfater, her er ikke specificeret hvilke, er hudirriterende hos kaniner og marsvin. Ved koncentrationer på 0,1% ses ingen hudirritation (Gloxhuber & Künstler 1992).

I undersøgelser med 1% C12 AS ses kun mindre effekt på kaninøjne, hvorimod 5% opløsning af C12 AS medførte midlertidig irritation, og 25% C12 AS resulterede i beskadigelse af hornhinden (Singer & Tjeerdema 1993). Generelt kan siges, at de fleste tensider i høje koncentrationer kan medføre stærk hud- og øjenirritation og i nogen tilfælde irreversibel skade. Disse ekstreme eksponeringsforhold er imidlertid ikke relevante i denne sammenhæng, idet mængden af C12 AS i malingprodukter o.lign. er væsentlig lavere.

Længden af alkylkæden har betydning for irritationspotentialet, idet maksimalt hud- og øjeirritation ses ved C10-C14 (Falbe 1986). Dette gælder generelt for anioniske tensider.

I lappetestforsøg med menneskehud kan kontakt med opløsninger op til 1% AS tolereres i 24 timer med kun mild irritation til følge (Singer & Tjeerdema 1993).

Mange finder, at alkylsulfater er de mest irriterende af de forskellige typer anioniske tensider.

Allergi

Det allergifremkaldende potentiale for natriumlaurylsulfat (C12 AS) blev testet i rotter. Der blev ikke påvist nogen signifikans for sensibilisering (SFT 1991, Gloxhuber & Künstler 1992). Allergifremkaldende egenskaber hos alkylsulfater er som for de øvrige tensider ikke påviselige.

Langtidseffekter

I Ames test med *Salmonella typhimurium* stammer viste C12 AS ingen mutagene effekter (Mortelmans *et al.* 1986).

Man har i dyreforsøg givet alkylsulfat op til 4% i foderet. Der blev ikke observeret forhøjet kræftisiko.

Der blev ikke observeret specifikke teratogene effekter i gravide forsøgsdyr ved indtagelse af 0,2, 2, 300 og 600 mg C12 AS/kg lgv/dag i foderet under organdannelsesperioden (6-15 dag af drægtighedsperioden). Ved 600 mg sås dog reduceret kuldstørrelse og tab af fostre. Dette blev dog forklaret ved, at moderdyrene var forgiftede (Palmer *et al.* 1975). I et andet teratogent forsøg havde Nomura *et al.* (1980) ikke observeret teratogene effekter ved påføring af 2% eller 20% AS på huden dagligt til gravide mus fra dag 1 til 17 af drægtighedsperioden.

Man kan ud fra disse data konkludere, at alkylsulfater ikke har potentiale for langtidseffekter. Det skal dog gøres klart, at de foreliggende langtidsforsøg i dyr er utilstrækkelige til at vurdere alkylsulfaters kræftfremkaldende potentiale (IPCS 1996).

Der foreligger ikke data om hormonlignende effekter af alkylsulfater.

Klassificering

Alkylsulfat med 12 kulstofatomer bliver af CESIO klassificeret som sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse) og irriterende (Xi) med R38 (Irriterer huden) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade).

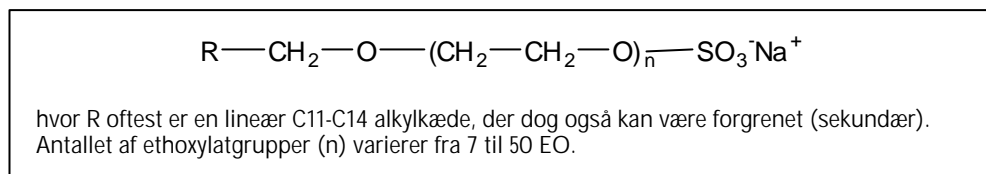
Alkylsulfat med mere end 12 og op til 18 kulstofatomer bliver af CESIO klassificeret som irriterende (Xi) med R38 (Irriterer huden) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade).

Alkylsulfater er foreslået som alternativ til APE. Alkylsulfater er kendetegnet ved sundhedsegenskaber, der svarer til sundhedsscoren 3. Ved valgmuligheder mellem forskellige alkylsulfater bør foretrækkes råvarer, der ikke domineres af C12, da C12 AS udviser størst irritation.

6.3 Miljø- og sundhedsvurdering af alkylethersulfater

Alkylethersulfater (AES) eller alkylethoxysulfater er anioniske tensider, dvs. negativt ladede, overfladeaktive stoffer. De foreslåede alternativer til APE spænder fra ethoxyleringsgrader på 7 til 50 EO-grupper. Alkylkæden er typisk lineær, men der er dog også foreslået alternativer med forgrenede (sekundære)

alkyler. Alle foreslåede alternativer indholder alkylkæder med 10-14 kulstofatomer. Strukturen af alkylethersulfater er vist i figur 6.3.



Figur 6.3
Struktur af alkylethersulfater

6.3.1 Miljøvurdering

Lineære alkylethersulfater er let nedbrydelige under aerobe forhold. Alkylkædelængden og ethoxyleringsgraden ændrer ikke nedbrydeligheden under aerobe forhold, men stærk forgrening af alkylkæden kan hindre den primære nedbrydning af AES (Madsen *et al.* 2001). Data oplyst af producenter viser, at alkylethersulfater med sekundær alkyl (en forgrening) lige netop ikke opfylder kriteriet for let nedbrydelighed. Det må formodes, at alkylethersulfater med stærkt forgrenede alkylkæder ikke er let nedbrydelige. Derimod har ethoxyleringsgraden ingen indflydelse på nedbrydningen. I dette projekt er den aerobe nedbrydelighed undersøgt for en lineær alkylethersulfat med 30 EO, der viste sig at opfylde kriteriet for let nedbrydelighed (tabel 6.2).

Alkylethersulfater anses for at være bionedbrydelige under anaerobe forhold (Madsen *et al.* 2001).

Tabel 6.2
Aerob nedbrydelighed af alkylethersulfater

AES	Test	Resultat	Reference
C ₁₂₋₁₄ AE ₇ S	Closed bottle test, 28 d	58-100% ThOD	Schöberl <i>et al.</i> 1988
C ₁₂₋₁₅ oxo-AE ₃ S	Modified OECD screening test, 28 d	96-100% DOC	Schöberl <i>et al.</i> 1988
	CO ₂ evolution test, 28 d	65-83% ThCO ₂	Schöberl <i>et al.</i> 1988
C ₁₂₋₁₈ AE _{8.5} S	Closed bottle test, 28 d	100% ThOD	Steber & Berger 1995
C ₁₂₋₁₄ AE ₃₀ S	OECD 301-F	100% ThOD	Dette projekt

Alkylethersulfater vurderes ikke at biokoncentrere i akvatiske organismer.

Den kemiske struktur af alkylethersulfater influerer betydeligt på effekten over for akvatiske organismer. Generelt er der flere data, som tyder på, at den højeste toksicitet findes for alkylkædelængden C16.

EC₅₀-værdierne over for alger varierer typisk mellem 4 og 65 mg/l og for invertebrater mellem 1 og 50 mg/l. For fisk ligger LC₅₀-værdierne mellem 0,8 og 450 mg/l for forskellige alkylethersulfater. For langtidstest er der over for såvel krebsdyr som fisk fundet EC₅₀-værdier under 1 mg/l (0,37 mg/l, 21 dages reproduktionstest med *Daphnia magna*; 0,77 mg/l, 8 ugers mesocosmos studie med invertebrater og 0,39 i 45 dages studie med fisk) (Madsen *et al.* 2001). Generelt vurderes toksiciteten for korttidstest (EC/LC₅₀) for såvel

lineære som forgrenede alkylethersulfater over for vandlevende organismer at ligge mellem 1 og 10 mg/l.

Samlet miljøvurdering

På det foreliggende grundlag vurderes miljøegenskaberne for lineære alkylethersulfater at svare til kriterierne for miljøscoren 1. Forgrenede alkylethersulfater vil opnå en strengere miljøvurdering (miljøscore 3 eller 4), hvis de ikke er let nedbrydelige, men generelt er også forgrenede alkylethersulfater let nedbrydelige.

6.3.2 Sundhedsvurdering

Absorption, metabolisme og udskillelse

Alkylethersulfater absorberes generelt let fra mave-tarmkanalen hos rotter og mennesker efter oral indgift og transporteres til leveren, hvor nedbrydningen er hurtig og komplet. Ved radioaktivt mærkning af C11 og C12 AES (3 EO) blev størstedelen af radioaktiviteten genfundet i urinen og udåndingsluften (CO₂) uafhængigt af indgivelsesvejen (McDermott *et al.* 1975, Taylor *et al.* 1978). Hudabsorptionen er minimal gennem intakt hud, dog kan absorptionen øges ved at øge fedtopløseligheden af stoffet. Fedtopløseligheden øges med stigende længde af alkylkæden eller med faldende ethoxyleringsgrad.

Akut toksicitet

Ved oral indgift til rotter udviser AES lav akut toksicitet med LD₅₀-værdier fra 1.000-5.000 mg/kg lgv. (Gloxhuber & Künstler 1992, Painter 1992).

Hud- og øjenirritation

Alkylethersulfater anses for at være den type anionisk tensid med det laveste irritationspotentiale. Dette betyder dog ikke, at irritationseffekter kan udelukkes. Alkylkædelængder med 12 kulstofatomer udviser større irritation end kædelængder med et andet antal kulstofatomer, og irritationspotentialet falder med stigende antal EO-grupper (KEMI 1990, Falbe 1986).

Ufortyndet AES medfører stærk irritation og ved koncentrationer på ca. 10% kan moderat til stærk irritation forventes (SFT 1991, Gloxhuber & Künstler 1992).

Allergi

Der er ikke fundet data, der indikerer allergifremkaldende effekter (SFT 1991).

Langtidseffekter

I 2 årigt dyreforsøg med rotter, hvor 0,005-0,05% C12 AES blev givet i foderet eller drikkevandet, sås ingen systemiske effekter (Painter 1992, Scailteur *et al.* 1986).

Ej heller sås reproduktions- og teratogene effekter i 2-generationsforsøg med rotter fodret med en blanding af AES og lineær alkylbenzensulfonat (55:45) (Nolen *et al.* 1975).

Ingen forøget risiko for kræft blev observeret ved indtagelse af AES (SFT 1991, Gloxhuber & Künstler 1992).

I forsøg med C11-15 AES, med anvendelse af Ames testmetode, fandt man ikke forøgelse i antal mutationer i *Salmonella typhimurium* stammer. Dette er

undersøgelser er der, på trods af at LAS er let nedbrydelig, fundet LAS i rensset spildevand og spildevandsslam. I slam er der fundet op til 16 g LAS pr. kg slam tørstof (Kristensen *et al.* 1996). LAS er ligeledes fundet i såvel flodsedimenter som kystnære sedimenter (Madsen *et al.* 1998).

Biokoncentrationsfaktoren (BCF) for LAS varierer, men hovedparten af LAS homologer i kommercielle produkter (C10-13 LAS) har et lavt til moderat potentiale for bioakkumulering i det akvatiske miljø.

Der er udført mange test med LAS over for akvatiske organismer. Generelt er LAS med længere alkylkæder mere toksiske end LAS homologer med kortere alkylkæder. Langt de fleste EC/LC₅₀-værdier for korttidstest ligger i intervallet 1-100 mg/l.

Toksiciteten af LAS for alger ligger typisk med EC₅₀-værdier mellem 1 og 100 mg/l for ferskvand, mens EC₅₀-værdierne for marine alger typisk ligger på 1 til 10 mg/l. For dafnier (*Daphnia magna*) er EC₅₀-værdierne for C10-13 LAS typisk mellem 1 og 10 mg/l. LC₅₀-værdierne for fisk ligger typisk i intervallet mellem 1-10 mg/l for C10-13 LAS (Madsen *et al.* 2001).

Samlet miljøvurdering

Da LAS er let nedbrydelig under aerobe forhold og har en akvatisk toksicitet svarende til EC/LC₅₀ på mellem 1 og 10 mg/l, opfylder LAS kriterierne for miljøscoren 1. LAS er dog ikke fuldstændigt nedbrydelig under anaerobe forhold og kan akkumuleres i spildevandsslam, der behandles med anaerob udrådning. LAS er opført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer og substitution med LAS kan på den baggrund ikke anbefales ved substitution af APE.

6.4.2 Sundhedsvurdering

Absorption, metabolisme og udskillelse

Lineære alkylbenzensulfonater absorberes let fra mave-tarmkanalen efter indtagelse. Hovedparten af det absorberede LAS metaboliseres i leveren til sulfophenylcarboxylsyre, og metabolitterne udskilles primært via urin og fæces. Der er ikke påvist nogen akkumulering af LAS eller metabolitter heraf i nogen organer. Hudabsorptionen for LAS er lav, fuldstændigt analogt til andre anioniske tensider (IPCS 1996). Ved længerevarende kontakt kan hudens barriere påvirkes, og herved kan absorptionen forøges.

Akut toksicitet

Den akutte, orale toksicitet synes at være moderat til lav. LD₅₀-værdier ved oral indgift af LAS hos rotter ligger fra ca. 400-2.500 mg/kg lgv. Effekterne er lokal ødelæggelse af slimhinder i mave-tarmkanalen, og ved høje doser ses diarré/opkastning (IPCS 1996, Gloxhuber & Künstler 1992). Dette er helt i overensstemmelse med CESIO's vurdering, hvor LAS med 9-14 kulstofatomer er anbefalet klassificeret som farlig ved indtagelse.

Hud- og øjenirritation

Som de fleste andre tensider kan LAS give irritation af øjne, hud og slimhinder, afhængig af koncentrationen. F.eks er koncentrerede opløsninger af LAS stærkt irriterende (KEMI 1990). Menneskehud kan tolerere kontakt med opløsninger op til 1% LAS i 24 timer, resulterende i kun mild irritation (IPCS 1996). LAS virker desuden affedtende på huden og kan derved give andre stoffer større mulighed for at trænge igennem.

Øjenirritation er observeret ved at applikere koncentrationer større end 5% LAS til kaninøjne (CIRP 1993). Ligeledes er set at mindre end 0,1% LAS gav svag til ingen reaktion, og 1% LAS gav moderat øjenirritation (Sivak *et al.* 1982).

Allergi

Hudsensibilisering blev ikke observeret i 2.294 frivillige personer eksponeret for LAS (Nusair *et al.* 1988). Eksponeringsmåde og -koncentration er ikke oplyst. Konklusionen er, at LAS ikke udviser allergifremkaldende egenskaber.

Langtidseffekter

Det mutagene potentiale af LAS blev testet i Ames test ved brug af *Salmonella typhimurium* stammer med negativt resultat (Inoue & Sunakawa 1980). De få tilgængelige undersøgelser af kræftisiko i rotter og mus ved oral indgivelse af LAS viste ingen evidens for carcinogenicitet. Dog skal bemærkes, at disse langtidsstudier er utilstrækkelige til at vurdere kræftfremkaldende potentiale hos mennesker (IPCS 1996).

Generelt er der ikke set effekter af LAS på reproduktionen, dog er observeret, at doser, som giver toksicitet hos moderdyrene, også udviser nogle effekter på reproduktionen. Ingen teratogene effekter er observeret ved eksponering med LAS (IPCS 1996).

De foreliggende langtidsstudier indikerer ikke potentiale for carcinogene, teratogene og mutagene effekter.

Der foreligger ikke data om hormonlignende effekter af LAS.

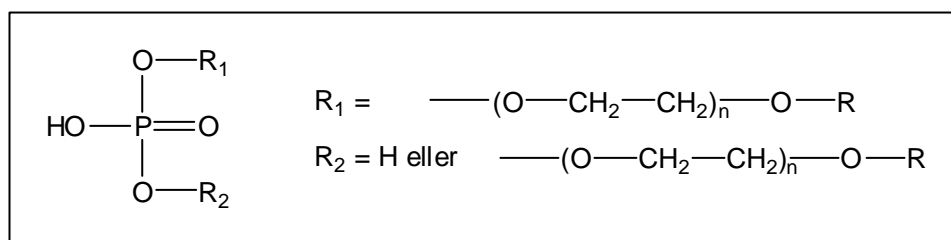
Klassificering

LAS (C9-14), natriumsalt, er af CESIO klassificeret som sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse), med R38 (Irriterer huden) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade).

Natrium dodecylbenzensulfonat er foreslået som alternativ til APE. LAS er vurderet at opfylde kriterierne for sundhedsscoren 3.

6.5 Miljø- og sundhedsvurdering af alkyletherfosfater

Alkyletherfosfater er tensider, der dannes ud fra alkoholethoxylat og fosfat. Under produktionen dannes en blanding af alkoholethoxylater, fosfatmonoalkoholethoxylat, fosfatdialkoholethoxylat og fosfat. Indholdet af de fire komponenter bestemmes af fremstillingsmetoden. Strukturen af alkyletherfosfater fremgår af figur 6.5.



Figur 6.5
Struktur af alkyletherfosfater

6.5.1 Miljøvurdering

Der er ikke fundet litteraturdata om alkyletherfosfaters miljøforhold. Testning af to produkter gav resultater lige omkring kriteriet for let nedbrydelighed. Testresultaterne var henholdsvis 55 og 63% i en OECD 301-F test, hvor kriteriet for let nedbrydelighed er 60%. Toksiciteten (EC_{50} -værdien) af de to produkter blev testet til 2,7 og 4,0 mg/l. Producenterne har oplyst, at der foreligger meget sparsomme oplysninger om disse produkter men forventer, at produkterne ikke er let nedbrydelige og har en toksicitet på 1-10 mg/l. Oplysningerne er baseret på test af alkyletherfosfater eller lignende produkter.

Det meget sparsomme datagrundlag tyder på, at nogle alkyletherfosfater ikke er let nedbrydelige og har en toksicitet (EC_{50} -værdi) på 1-10 mg/l. På ovennævnte baggrund vurderes alkyletherfosfater generelt med miljøscoren 4, og dermed er de ikke et velegnet alternativ til APE. På baggrund af testene i dette projekt vurderes det, at visse alkyletherfosfater er let nedbrydelige og dermed tilhører miljøgruppe 1.

6.5.2 Sundhedsvurdering

Ud fra de meget sparsomme oplysninger om alkyletherfosfaters sundhedseffekter i den tilgængelige litteratur har det ikke været muligt at lave en tilbundsgående sundhedsvurdering.

De få oplysninger angivet her er fundet i leverandørsikkerhedsdatabladene, og den endelige placering i en sundhedsfareklasse bygger alene på, hvordan CESIO anbefaler alkyletherfosfater skal klassificeres.

LD_{50} oral rotte: >2.000 mg/kg lgv. (Akzo Nobel 1999b).

Der foreligger ikke data om hormonlignende effekter for alkyletherfosfater.

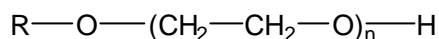
Klassificering

Alkyletherfosfater (C13-18) er af CESIO klassificeret som irriterende (Xi) med R38 (Irriterer huden) og R41 (Risiko for alvorlig øjenskade).

Alkyletherfosfaterne vurderes med sundhedsscoren 3.

6.6 Miljø- og sundhedsvurdering af alkoholethoxylater og alkoholalkoxylater

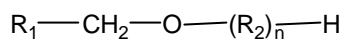
Alkoholethoxylater (AE) og alkoholalkoxylater (AA) er nonioniske tensider. Disse tensider ioniserer ikke i vandige opløsninger. AE består af hydrofobe alkylkæder (fedtalkoholer) og et antal ethoxylat (EO) enheder. Der er som noget relativt nyt udviklet alkoholethoxylater med to ethoxykæder. Strukturen af alkoholethoxylat med en ethoxykæde fremgår af figur 6.6.



hvor R typisk er en lineær alkyl C11-16 og n er fra ca. 5 til 50.

Figur 6.6
Struktur af alkoholethoxylater med en ethoxykæde

Betegnelsen AA anvendes om alkoholalkoxylater, der ud over ethoxylat også indeholder propoxylat (PO) og/eller butoxylat (BO) i den hydrofile del. Endvidere kan den hydrofile del (alkoxylatkæden) være afsluttet med benzen, butanol eller lignende. Et sådant tensid betegnes "end capped". Der er foreslået en del forskellige alkoholethoxylater og alkoholalkoxylater som alternativer til APE.



Hvor R_1 oftest er en lineær $C_{10}-C_{14}$, R_2 er $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ eller $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ og antallet af alkoxygrupper (n) varierer fra 3 til 25.

Figur 6.7
Struktur af alkoholalkoxylater

6.6.1 Miljøvurdering

Alkoholethoxylater

Lineære alkoholethoxylater er normalt let nedbrydelige under aerobe forhold. Alkoholethoxylater med en typisk alkylkædelængde (f.eks. C12-15) vil normalt opnå mere end 60% nedbrydning i standardiserede test for let nedbrydelighed, og der er kun mindre forskel i nedbrydningshastigheden for AE med forskellige alkylkædelængder. Længden af EO-kæden har betydning for bionedbrydeligheden, fordi et stort antal EO nedsætter biotilgængeligheden af AE som følge af øget molekylestørrelse, der begrænser transporten af stoffet gennem cellevæggen. Tidligere undersøgelser har ført til den opfattelse, at alkoholethoxylater med mere end 20 EO ikke er let nedbrydelige i standardiserede test. Undersøgelser udført i dette projekt viser imidlertid, at alkoholethoxylater med op til 50 EO er let nedbrydelige. Ligeledes viser test af alkoholethoxylater med to ethoxykæder, at også disse er let nedbrydelige (se bilag C).

Der er få tilgængelige data for anaerob nedbrydelighed, og de fleste undersøgelser er udført med overvejende lineære alkoholethoxylater. Resultaterne indikerer, at lineære alkoholethoxylater er fuldstændigt nedbrydelige under anaerobe forhold i slam og sediment.

Flere alkoholethoxylater er moderat bioakkumulerbare i fisk med rapporterede BCF-værdier på 232,5 og 237 for henholdsvis C13 EO4 og C14 EO4. Alkoholethoxylater med flere EO er mindre hydrofobe og dermed mindre

bioakkumulerbare, og eksempelvis er BCF bestemt til < 5 for C14 EO14 og til 15,8 for C14 EO11 (Tolls 1998).

Alger er den organismegruppe, der er mest følsom over for alkoholethoxylater. EC_{50} -værdierne for alger varierer typisk mellem 0,05 og 50 mg/l. For de lineære alkoholethoxylater øges toksiciteten med stigende alkylkædelængde (C13 EO7, EC_{50} : 0,5 mg/l; C15 EO7, EC_{50} : 0,05 mg/l) og faldende antal EO (C12-14 EO4, EC_{50} : 2-4 mg/l; C12-14 EO9, EC_{50} : 10-50 mg/l). Lineære, relativt kortkædede alkoholethoxylater, med en alkylkæde < C12 og ca. 7 EO, er typisk kendetegnet ved en $EC/LC_{50} > 1$ mg/l. Lineære, længerekædede alkoholethoxylater, med en alkylkæde > C12 og ca. 7 EO, har typisk $EC/LC_{50} < 1$ mg/l. Toksiciteten af forgrenede alkoholethoxylater over for alger har tendens til at falde med stigende grad af forgrening. Lineære alkoholethoxylater med C12-15 EO6-8 vurderes at være meget giftige over for alger med en akut toksicitet < 1 mg/l. Svagt forgrenede alkoholethoxylater ($\leq 25\%$ forgrening) vurderes ligeledes at være meget giftige over for alger (Madsen *et al.* 2001).

For invertebrater varierer toksiciteten med EC_{50} -værdier mellem 0,1 til mere end 100 mg/l for de lineære alkoholethoxylater og mellem 0,5 og 50 mg/l for de forgrenede typer. Øget forgrening af alkylkæden nedsætter også toksiciteten af alkoholethoxylater over for invertebrater. F.eks. var EC_{50} 5 mg/l for en iso-C13 EO7-8 med kompleks forgrening og 3 interne CH_3 -grupper, mens EC_{50} var 0,5 mg/l for en C13 EO7-8 med 10% forgrening og < 1 intern CH_3 -gruppe (Madsen *et al.* 2001).

For fisk varierer toksiciteten med EC_{50} -værdier mellem 0,4 til mere end 100 mg/l for de lineære alkoholethoxylater og mellem 0,25 og 40 mg/l for de forgrenede typer. For de lineære alkoholethoxylater stiger toksiciteten med faldende antal EO (C12-15 EO7, EC_{50} : 0,48 mg/l; C12-15 EO9, EC_{50} : 2,1 mg/l).

Alkoholalkoxylater

Generelt er der begrænset viden om alkoholalkoxylaters miljøegenskaber.

Der er målt 80-99% primær bionedbrydelighed i test med alkoholalkoxylater (6 EO; 6,5 PO; 20% forgrening på alkyl) og alkoholethoxylater (C_{9-11} "endcapped" med alkylgruppe og C_{9-11} "endcapped" med arylgruppe). Bionedbrydeligheden af alkoholalkoxylater falder generelt med stigende antal PO- og BO-enheder.

Fra råvareleverandører er der modtaget datablade for flere alkoholalkoxylater, der vurderes at kunne substituere APE. Det har ikke været muligt at få oplysninger om de eksakte strukturer af tensiderne. Af databladene fremgår det, at kun nogle af alkoholalkoxylaterne er let nedbrydelige, og der er refereret toksicitetstest med EC_{50} -værdier på 0,17-10 mg/l.

Der foreligger ikke oplysninger om alkoholalkoxylaters anaerobe nedbrydelighed.

Der er kun få tilgængelige data, der beskriver toksiciteten af alkoholalkoxylater over for akvatiske organismer. Over for dafnier er der målt EC_{50} -værdier på 2,4-6,0 mg/l for alkoholalkoxylater med 2-5 EO og 4 PO. Over for fisk er der målt LC_{50} -værdier på 0,7-5,7 mg/l for alkoholalkoxylater med 2-5 EO og 4

PO. Ligesom for alkoholethoxylater ser toksiciteten ligeledes ud til at stige med længen af kulstofkæden og falde med stigende grad af forgrening.

Samlet miljøvurdeing

Lineære alkoholethoxylater vurderes med miljøscoren 1 eller 2.

Opmærksomheden henledes på, at nogle alkoholethoxylater opfylder EU lovgivningens kriterier for potentiel bioakkumulerbarhed, idet $BCF > 100$ eller $\log K_{ow} \geq 3,0$.

Alkoholalkoxylater, der ikke er let nedbrydelige, rangordnes med miljøscoren 4 eller 5. Derimod opfylder alkoholalkoxylater, der er let nedbrydelige, kriterierne for miljøscoren 1 eller 2.

På den ovenstående baggrund vurderes de fleste lineære alkoholethoxylater og letnedbrydelige alkoholalkoxylater at være acceptable alternativer til APE i maling- og bindemiddelproduktion.

6.6.2 Sundhedsvurdering

Absorption, metabolisme og udskillelse

Alkoholethoxylater absorberes forholdsvis hurtigt gennem huden hos marsvin og rotter og fra mave-tarmkanalen hos rotter. Hudabsorptionen aftager med øget ethoxyleringsgrad, og dette kan skyldes en forøgelse af tensidets molekylstørrelse, og at fedtopløseligheden bliver mindre ved forlængelse af EO-kæden. Det er ligeledes påvist, ved radioaktivt at mærke kulstofkæden med ^{14}C , at alkoholethoxylater udskilles hurtigt fra kroppen gennem urinen, fæces og udåndingsluften (CO_2) (SFT 1991, CIRP 1983, Drotman 1980).

Nedbrydningsprodukterne af alkoholethoxylater er polyethylenglycol, carboxylsyrer og CO_2 , og der er ikke set akkumulering af moderstoffet og nedbrydningsprodukterne i bestemte organer (SFT 1991).

Akut toksicitet

LD_{50} -værdierne efter oral indgift af alkoholethoxylater til rotter rangerer fra omkring 1-25 g/kg lgv. (SFT 1991). Dette indikere lav til moderat akut toksicitet. Alkoholethoxylater med få EO-grupper (< 5 EO) og mange EO-grupper (> 25 EO) udviser lav akut toksicitet. Alkoholethoxylater med omkring 6-20 EO udviser moderat akut oral toksicitet.

Denne fordeling fremgår også af CESIO's klassificeringsanbefaling, hvor alkoholethoxylater med 5-15 EO anbefales klassificeret som farlige ved indtagelse (CESIO 2000).

Hud- og øjenirritation

Ethoxyleringsgraden og alkylkædelængden har stor betydning for irritationspotentialitet for hud og øjne. Det kan generelt konkluderes, at øget ethoxyleringsgrad giver mindre irritation. Dette fremgår af de følgende undersøgelser.

Man har undersøgt C18 AE med enten 2, 10 eller 20 EO påført 100 personer i en koncentration på 60% i vand. Undersøgelsen var en single insult path test (SIPT) med 72 timers kontakt med gentagelse efter 10 dage tilført i 72 timer på oprindeligt eksponeringssted. Der blev ikke set nogen hudirritation. Andre forsøg med dyr har vist hudirritation med ufortyndet C9-11 EO6, mens ufortyndet C12 EO23 ikke har vist tegn på hudirritation hos kaniner (Gingell & Lu 1991, CIRP 1988).

Øjet har betydelig større følsomhed over for kemiske stoffer end huden blandt andet på grund af, at øjet ikke har et beskyttende hornlag (stratum corneum) bestående af døde keratinceller.

Ved test med ufortyndet C13 EO6 og C14 EO7 blev observeret alvorlig øjenirritation hos kaniner (Benke & Brown 1977), mens C18 EO2 og C18 EO20 har vist sig minimalt irriterende for øjnene hos kaniner. En ufortyndet C12 EO23 medførte kun let bindevævshindeirritation (irritation af konjunktiva) hos kaniner, og der blev ikke observeret effekter på iris og cornea (hornhinden) (CIRP 1983, CIRP 1988).

Disse data understøttes af det faktum, at CESIO anbefaler, at AE med < 20 EO klassificeres med risiko for alvorlig øjenskade og ingen hudirritation (CESIO 2000).

Allergi

Man har undersøgt sensibiliseringspotentialer i en 1% opløsning af C9-11 EO6 hos marsvin i overensstemmelse med OECD guideline No. 406 "Skin Sensitization". Der blev ikke observeret sensibilisering (Gingell & Lu 1991). Endvidere er en 25% opløsning af C12 EO23 og en 100% opløsning af C12 EO4 blevet undersøgt for allergifremkaldende effekt hos en række personer. Der blev påført 0,1% opløsning på huden i 72 timer. Efter 97 dage blev påføringen gentaget med 72 timers kontakt på oprindeligt eksponeringssted. Intet sensibiliseringspotentiale blev påvist (CIRP 1983). Der foreligger ingen forsøgsresultater som tyder på, at alkoholethoxylater kan medføre allergi. Dog kan overfladeaktive stoffer indirekte påvirke produkters allergipotentialer ved at affedte huden og herved give lettere adgang gennem huden for andre potentielt allergifremkaldende stoffer i produkterne.

Langtidseffekter

Man så ingen systemiske effekter i 4 og 13 ugers forsøg, hvor kaniner blev eksponeret perkutant (under huden) med gentagne doser af C13 EO6 og C14 EO7 (Talmage 1994, Brown & Benke 1977).

Teratogenicitet er stoffers effekt på fostre, herunder forsinket fosterudvikling, fosterdød eller misdannelser. Der blev ikke observeret teratogene effekter hos rotter behandlet topically (direkte påføring på huden) med 6% C12 EO4 fra dag 6 til 15 i drægtighedsperioden (CIRP 1983, Gingell & Lu 1991).

Kræftsisikoen blev undersøgt, idet rotter over 2 år oralt fik indgivet 1% uspecifiseret alkoholethoxylat, og der sås ingen forøgelse af kræftisiko (Sivak *et al.* 1982).

Der foreligger ikke publikationer, som indikerer, at alkoholethoxylater er kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige.

Der foreligger ikke data om hormonlignende effekter af alkoholethoxylater eller alkoxylater.

Klassificering

Alkoholethoxylater (C8-18) er ifølge CESIO klassificeret som irriterende og sundhedsskadelige, afhængig af antallet af EO-enheder:

EO 2-5 giver irriterende (Xi) med R41 (Risiko for alvorlig øjenskade).

EO > 5-15 giver sundhedsskadelig (Xn) med R22 (Farlig ved indtagelse) - 41.

EO > 15-20 giver sundhedsskadelig (Xn) med R22-41.

EO >20 er ikke klassificeret (CESIO 2000).

Alkoholalkoxylater (C10-15) med 3-9 EO og 4-6 PO er ikke klassificeret ifølge CESIO (CESIO 2000).

Alkoholethoxylater vil være relevante erstatningstoffer for APE. Der er foreslået alkoholethoxylater med forskellige antal EO-grad (2 EO - 25 EO) Det anbefales at vælge forbindelser med større ethoxyleringsgrad.

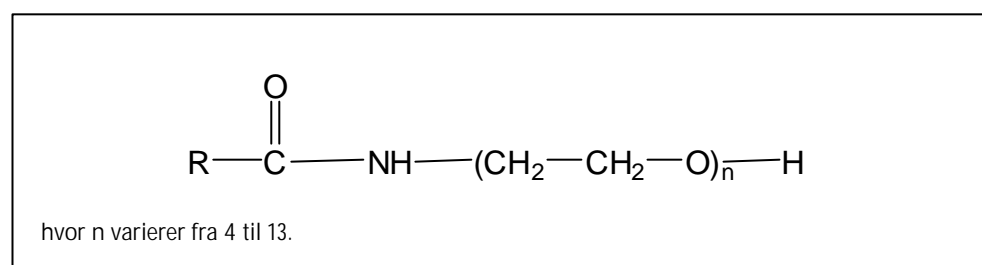
Alkoholethoxylater med op til 20 EO tildeles sundhedsscoren 3, mens forbindelser med > 20 EO vurderes med sundhedsscoren 1.

Alkoholalkoxylater med 3-9 EO og 4-6 PO vurderes med sundhedsscoren 1. Scoren er dog baseret på svagt datagrundlag.

6.7 Miljø- og sundhedsvurdering af alkylmonoethanolamid ethoxylater

Gruppen indeholder tensider med varierende alkylkædelængde og ethoxyleringsgrad.

Strukturen af alkylmonoethanolamid ethoxylater fremgår af figur 6.8.



Figur 6.8
Struktur af alkylmonoethanolamid ethoxylater

6.7.1 Miljøvurdering

Sikkerhedsdatablade fra leverandører anvender ofte analogivurderinger, hvor testresultater for ét stof bruges som grundlag for at vurdere miljøegenskaber for strukturelt beslægtede stoffer. Dette medfører, at de tilgængelige data er behæftet med en vis usikkerhed. Eksempler på data for akvatisk toksicitet og bionedbrydelighed af alkylmonoethanolamid ethoxylater fremgår af tabel 6.3 og 6.4. Da der kun er få alment tilgængelige data for denne gruppe tensider, blev der i dette projekt udført supplerende bionedbrydeligheds- og toksicitetstest. Flere sikkerhedsdatablade fra leverandører oplyser, at den konkrete råvare er let nedbrydelig. Undersøgelser af bionedbrydeligheden af alkylmonoethanolamid ethoxylater i dette projekt viste, at rapsolie MEA EO4 var let nedbrydelig (85% ThOD) og ligeledes rapsolie MEA EO12 (79% ThOD). Data fra litteraturen tyder på, at alkylmonoethanolamid ethoxylater kan have en varierende nedbrydelighed, og at overensstemmelse med kriterierne for let nedbrydelighed kan være afhængig af antallet af EO enheder (tabel 6.3). Selvom der kun foreligger få testresultater, ser det ud til, at

nedbrydeligheden falder med stigende ethoxyleringsgrad, men højetoxylerede alkylmonoethanolamider er let nedbrydelige.

Der foreligger ikke oplysninger om alkylmonoethanolamid ethoxylaters bionedbrydelighed under anaerobe forhold eller om potentialet for bioakkumulering.

Toksiciteten af alkylmonoethanolamid ethoxylater over for akvatiske organismer er generelt karakteriseret ved EC/LC₅₀-værdier, der er større end 1 mg/l (tabel 6.4).

Tabel 6.3
Aerob nedbrydelighed af alkylmonoethanolamid ethoxylater

Tensid	Test	Resultat	Reference
Rapsolie MEA EO4	OECD 301 F	85% ThOD	Dette projekt
Rapsolie MEA EO13	OECD 301 F	79% ThOD	Dette projekt
C ₁₂₋₁₄ amid MEA EO4	Closed bottle test, 28 d	47% ThOD	Schöberl <i>et al.</i> 1988
C ₁₂₋₁₄ amid MEA EO10	Closed bottle test, 28 d	35% ThOD	Schöberl <i>et al.</i> 1988

Tabel 6.4
Akvatisk toksicitet af alkylmonoethanolamid ethoxylater

Tensid	Organisme	EC/LC ₅₀ (mg/l)	Varighed Timer	Reference
Coco MEA EO5	<i>Scenedemus subspicatus</i>	20	96	Producent opl.
Rapsolie MEA EO4	<i>Scenedemus subspicatus</i>	14	72	Producent opl.
Rapsolie MEA EO13	<i>Daphnia magna</i>	27	48	Dette projekt
C12-14 amid MEA EO4	<i>Daphnia sp.</i>	10-100	-	Schöberl <i>et al.</i> 1988
C12-14 amid MEA EO4	Fish	4-20	-	Schöberl <i>et al.</i> 1988
C12-14 amid DEA EO4	<i>Daphnia sp.</i>	2-3	-	Schöberl <i>et al.</i> 1988

Samlet miljøvurdering

På det foreliggende grundlag vurderes alkylmonoethanolamid ethoxylater at tilhøre miljøgruppe 1. Det skal dog bemærkes, at scoren er baseret på et svagt datagrundlag.

6.7.2 Sundhedsvurdering

Toksicitet

Meget få data er tilgængelige for denne type tensider, når det drejer sig om forbindelser med mere end 2 EO-grupper. De ethoxylerede fedtsyreamider, der er foreslået som alternativer har ethoxyleringsgrader på 4 og 13 EO.

Generelt kan siges, at denne type nonioniske tensider anses som forbundet med lav toksicitet. Graden af ethoxylering har stor betydning for irritationspotentialet. Jo flere EO-grupper jo mindre irritation af hud og øjne. Dette beror på, at molekylet herved bliver mere vandopløseligt, desto flere EO-grupper der er tilknyttet. Polære og hydrofile forbindelser absorberes kun i ringe grad gennem intakt hud og dårligere fra mave-tarmkanalen. Jo mere lipofilt den kemiske forbindelse er, jo hurtigere passerer biologiske

membraner. Desuden ses reduceret absorption fra mave-tarmkanalen ved forøgelse af forbindelsens molvægt.

LD₅₀ oral rotte: >2.000 mg/kg lgv. (Akzo Nobel 1999a).

Der foreligger ikke data om hormonlignende effekter af alkylmonoethanolamid ethoxylater.

CESIO klassificerer denne type tensider med kulstofkæder 8-18 og 5 EO som irriterende (Xi) med R41 (Risiko for alvorlig øjenskade) (CESIO 2000).

Som erstatning for APE er foreslået cocomonoeethanolamidethoxylat (5 EO) og oleylmonoethanolamidethoxylat (4 EO og 13 EO). I forbindelse med substitution af APE foreligger der dokumentation for, at alkylmonoethanolamid ethoxylater med 13 EO eller mere vil være relevante alternativer.

Alkylmonoethanolamid ethoxylater med 5 EO eller færre tildeles sundhedsscoren 3. Alkylmonoethanolamid ethoxylater med 6-11 EO kan ikke grupperes. Alkylmonoethanolamid med 12 EO eller flere tilhører gruppe 1. Scorene er generelt baseret på et svagt datagrundlag.

6.8 Prioritering af alternativer til APE

På baggrund af miljø- og sundhedsvurderingerne er der foretaget en sammenligning af de foreslåede alternativer til APE. Resultatet er vist i tabel 6.5 vedrørende miljømæssige egenskaber og i tabel 6.6 vedrørende sundhedsegenskaber. Tabel 6.5 er inddelt i en generel vurdering af hvilken miljøgruppe, hvert enkelt stofgruppe tilhører. Desuden er angivet hvilke miljøgrupper, det forventes, at enkelttensider inden for gruppen vil kunne tilhøre. Tilhørsforhold til andre end den generelle miljøgruppe må baseres på individuelle vurderinger af data for specifikke tensider. Ved høj toksicitet skal forstås EC₅₀-værdier under 1 mg/l, og for let nedbrydelighed skal forstås opfyldelse af kriterier for let nedbrydelighed i OECD 301 eller lignende test. Tabel 6.6 er inddelt i de forskellige stofgrupper, der er foreslået som alternativer til APE, og den sundhedsgruppe, disse tensidgrupper er placeret i, er angivet i tilknytning hertil. Samtidig er angivet de enkelte grupperes kulstofkædelængde og ethoxyleringsgrad, da disse har stor betydning for hvilken sundhedsfareklasse, den enkelte stofgruppe er vurderet at tilhøre.

Tabel 6.5
Miljøprioritering af alternativer til APE i malning, fugemasser og lime

Stofgruppe	Undergruppe	Miljøgruppe Generel vurdering	Bemærkninger
APE		5	
Alkylsulfater (AS)	Lineære	1-2	
Alkylethersulfater	Lineære	1-2	
	Forgrenede	1-2	Visse ikke let nedbrydelige, forgrenede AES tilhører gruppe 4 eller 5.
Alkoholethoxylater	Lineære < 20 EO	1-2	
	Lineære > 20 EO	1	
	Forgrenede	1-2	Visse ikke let nedbrydelige, forgrenede AE tilhører gruppe 4 eller 5. Flere er ikke nedbrydelige under anaerobe forhold.
Alkylmonoethanolamid ethoxylater		1	Scoring baseret på et svagt datagrundlag.
Alkoholalkoxylater		4-5	2 og 1 ved let nedbrydelighed. Datamaterialet viser meget varierende miljøegenskaber.
LAS		1	Ikke nedbrydelig under anaerobe forhold. Opført på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer.
Alkyletherfosfater		4	Generel vurdering baseret på et svagt datagrundlag. 1 hvis let nedbrydelig.

Tabel 6.6
Sundhedsmæssig prioritering af alternativer til APE i malning, fugemasser og lime

Stofgruppe	Kulstof- kædelængde	EO-enheder	Sundheds- faregruppe
APE			3
Alkylsulfater	C12		3
Alkylethersulfater	C9-15	> 7	2
	C9-15	2-3	3
LAS	C9-14		3
Alkyletherfosfater	13-18		3
Alkoholethoxylater		5-20	3
		> 20	1
Alkoholalkoxylater		3-9 EO og 4-6 PO	1*
Alkylmonoethanol amidethoxylater		>12	1*
		<5	3*

* Scoren er baseret på et svagt datagrundlag

7 Substitution af APE i maling og træbeskyttelse

Sideløbende med indsamlingen af oplysninger om alternativer til APE og udførelse af miljø- og sundhedsvurderinger har Akzo Nobel Deco A/S og dets underleverandører arbejdet med at udvikle maling, der ikke indeholder APE. Arbejdet har været ressourcekrævende men har medført, at der i dag ikke findes APE i de almindelige, vandfortyndbare malinger og træbeskyttelser samt tilhørende tonesystemer.

Den væsentligste kilde til APE var bindemidlerne (der ifølge Akzo Nobel Deco A/S indeholdt 2/3 af malingernes totalindhold af APE). For at skabe et overblik over hvilke alternativer, der anvendes i dag, er producenter af bindemidler til såvel Akzo Nobel Deco A/S som Casco A/S blevet spurgt om hvilke tensider, der anvendes ved bindemiddelproduktionen. På grund af forretningshemmeligheder er producenterne oftest ikke villige til at afgive detaljerede oplysninger, selv til deres kunder. På den baggrund blev det besluttet kun at anmode om oplysninger om hvilke typer, de anvendte tensider tilhører (f.eks. alkoholethoxylater, alkyletherfosfater mv.). Af de forespurgte virksomheder har ca. halvdelen oplyst hvilke tensider, der erstatter de tidligere anvendte APE'er. Resten af de forespurgte virksomheder har enten ikke reageret eller har oplyst, at de ikke ønsker at aflevere oplysninger om hvilke tensidtyper, de anvender som erstatning for APE. Det skal pointeres, at de forespurgte virksomheder ikke har afgivet oplysninger om hvilke tensider, der anvendes i de bindemidler Akzo Nobel Deco A/S og Casco A/S anvender, men oplysningerne er om hvilke tensider, der generelt anvendes i deres produktioner i stedet for APE.

Da der for visse tensidtyper er stor forskel i miljø- og sundhedsscore alt efter f.eks. forgrening af alkylkæden eller længden af ethoxylatkæden, er det på baggrund af det foreliggende materiale ikke muligt at vurdere de enkelte tensiders miljø- og sundhedsscore præcist. De modtagne oplysninger viser, at der blandt de tensider, der anvendes i dag, er flere acceptable alternativer til APE. Inden for disse grupper vil nogle tensider endda opfylde kriterierne for gode alternativer til APE. De acceptable alternativer er inden for typerne alkoholethoxylat og alkylmonoethanolamid ethoxylat. De gode alternativer findes inden for samme grupper, men da der ikke findes eksakte oplysninger om alle tensiderne, bliver ingen af dem fremhævet her. Ingen af de tensider, som bindemiddelproducenterne har oplyst, at de anvender i stedet for APE, har ifølge litteraturen hormonlignende effekter.

I tabel 7.1 er vist de tensider som anvendes i dag som erstatning for APE i bindemiddelproduktionen. Alle oplyste erstatningsstoffer er omfattet af miljø- og sundhedsvurderingerne i kapitel 6.

Tabel 7.1
Tensider der anvendes ved bindemiddelproduktion

Tensid type	Sundhedsscore	Miljøscore
Alkoholethoxylater	1 eller 3	1-2
Alkoholalkoxylater	1	4-5*
Alkylsulfater	3	1-2
LAS	3	1
Alkyletherfosfater	3	4*
Alkylethersulfater	2-3	1-2
Alkylmonoethanolamid ethoxylater	1 eller 3	1

* Der er inden for tensidgruppen store variationer med hensyn til miljøegenskaber, hvorfor enkeltensider kan afvige betydeligt fra den angivne miljøscore

Under produktionen af maling anvendes der også tensider, ligesom tonepasta (toning af basemaling i f.eks. detailforretninger) også indeholder tensider. De tensider, der anvendes i produktionen og i tonepastasystemer, har to væsentlige tekniske krav. De skal både fungere i tonepastaen og under produktionen af maling, men det er også vigtigt, at de er kompatible med de tensider, der er anvendt ved bindemiddelproduktionen og selve bindemidlerne. Akzo Nobel Deco A/S har i projektperioden udviklet produktion af malinger og tonesystemer uden anvendelse af APE. I tabel 7.2 er vist hvilke tensidtyper, der er afprøvet ved udvikling af APE-fri maling og tonepastaer samt deres miljø- og sundhedsscorer. To af de fire tensidtyper opfylder kriterierne for acceptable alternativer til APE, og enkeltensider inden for gruppen vil endog opfylde kriterierne for gode alternativer til APE. De to typer er alkoholethoxylater og alkylmonoethanolamider. Endvidere er også alkoholalkoxylat undersøgt/afprøvet. Denne type varierer betydeligt i miljøegenskaber, og enkeltensider kan tilhøre gruppe 1 eller 2, men en del tensider af denne type tilhører gruppe 4 og 5. Ingen af de anvendte tensider har ifølge litteraturen hormonforstyrrende effekter.

Tabel 7.2
Testede tensider til fremstilling af maling og tonepastaer

Tensid type	Sundhedsscore	Miljøscore
Alkoholethoxylat	1 eller 3	1-2
Alkoholalkoxylat	1	4-5*
Alkylsulfat	3	1-2
Alkylethersulfat	2-3	1-2
Alkylmonoethanolamid ethoxylater	1 eller 3	1

* Der er inden for tensidgruppen store variationer med hensyn til miljøegenskaber, hvorfor enkeltensider kan afvige betydeligt fra den angivne miljøscore

Projektet har således vist, at det er muligt at producere vandfortyndbar maling og træbeskyttelse uden anvendelse af APE. De substitutioner, der er udført, er i høj grad udført med tensider, der medfører en betydelig forbedring med hensyn til tensidernes sundheds- og miljømæssige belastning.

Visse af de tensider, der har vist sig teknisk velegnede/anvendelige i maling, opfylder miljø- og sundhedskriterierne for såvel acceptable som gode alternativer til APE. Både tensider, der opfylder kriterierne for acceptable og for gode alternativer til APE, medfører væsentlige forbedringer, og for især de tensider, der opfylder kriterierne for gode alternativer, skønnes det, at de kan

anvendes såvel nu som i fremtiden uden væsentlige restriktioner eller
forholdsregler.

8 Litteraturliste

Ahel, M., D. Hrsak & W. Giger (1994). Aerobic transformation of short-chain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 26 pp. 540-548.

Ahel, M., J. McEvoy & W. Giger (1993). Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environmental Pollution* 79 (1993) pp. 243-248.

Akzo Nobel (1999a). Safety Data Sheets. Bermodol SPS.

Akzo Nobel (1999b). Safety Data Sheets. Berol 725.

Ball, H.A., M. Reinhard & P.L. McCarty (1989). Biotransformation of halogenated and nonhalogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 23 pp. 951-961.

Benke, G.M. & M.J. Brown (1977). Safety testing of alkyl polyethoxylate. Nonionic surfactants. 1. Acute effects. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 15 pp. 309-318.

CESIO (2000). Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermediaires Organiques. Classification and Labelling of Anionic, Nonionic Surfactants, Quaternary Ammonium Compounds and Fatty Amines and Derivatives for Industrial use. CESIO Toxicology Advisory Group (CTAG).

CIRP (1983). The Cosmetic Review Program. Final Report on the safety assessment of nonoxynols -2, -4, -8, -9, -10, -12, -14, -15, -30, -40 and -50.2.

CIRP (1983). The Cosmetic Review Program. Final Report on the Safety assessment of Laurels -4 and -23. 2 (7).

CIRP (1988). The Cosmetic Review Program. Final Report on the Safety Assessment of Steareth-2,-4,-6,-7,-10,-11,-13,-15,-20. 7 (6)

Drotman, R.B. (1980). The Absorption, Distribution, and Excretion of Alkylpolyethoxylates by Rats and Humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 52, pp. 38-44.

ECB (2002). European Union Risk Assessment Report. 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. Vol. 10. European Chemical Bureau 2002. Tilgængelig via internettet.

Falbe, J. ed. (1986). *Surfactants in consumer products. Theory, Technology and Application.* Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Field, A.J. & R.L. Reed (1996). Nonylphenol Polyethoxy Carboxylate Metabolites of Nonionic Surfactants in U.S. Paper Mill Effluents, Municipal Sewage Treatment Plant Effluents and River Waters. From *Environmental*

Science and Technology, Vol. 30, 1996. Reprinted with permission in the Alkylphenol and Alkylphenols Ethoxylate Review. Vol 1, No. 1, February, 1998.

Gejlsbjerg, B., C. Klinge & T. Madsen (2001). Mineralization of organic contaminants in sludge-soil mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, pp. 698-705.

Gingell, R. & C.C. Lu (1991). Acute, Subchronic, and Reproductive Toxicity of a Linear Alcohol Ethoxylate Surfactant in the Rat. *J Am Coll Toxicol*, 10, pp. 477-86.

Gloxhuber, C. & K. Künstler (1992). Anionic surfactants: Biochemistry, toxicology, dermatology. 2nd ed., Marcel Dekker, Inc. Vol 43. New York.

Inoue, K. & T. Sunakawa (1980). Studies of in vitro cell transformation and mutagenicity by surfactants and other compounds. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 18, pp. 289-296.

IPCS (1996). Linear Alkylbenzene Sulfonates and related Compounds. *Environmental Health Criteria* 169.

ISO (1998). ISO/TC 190/SC 7/WG 3 N 19. Soil quality, Soil and site assessment, Ecotoxicological characterization of soils and soil materials. An integrated classification approach to identify the danger of chemical substances to terrestrial ecosystems. Development of specific criteria. 1998-09-14.

Jakobsen, B.M. & T. Madsen (1998). Østrogenlignende stoffer. Anvendelse og udbredelse. Virkning på mennesker og miljø. *Dansk Planteværn*, februar 1998.

KEMI (1990). Tvätt- och rengöringsmedel för hushållsbruk. Rapport från Kemikalieinspektionen 7/90.

Knaak, J.B., J.M. Eldridge & L.J. Sullivan (1966). Excretion of certain polyethylene glycol ether adducts of nonylphenol by the rat. *Toxicol Appl. Pharmacol.* 9, pp. 331-340.

Kristensen, P. & H. Tyle (1990). The assessment of bioaccumulation. Bioaccumulation in aquatic systems. Contribution to the assessment. Proceedings of an international workshop, eds. R. Nagel & R. Loskill. Berlin.

Kristensen, P., J. Tørsløv, L. Samsøe-Petersen & J.O. Rasmussen (1996). Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål. Kontamineringsniveau, miljørisikovurdering og forslag til kvalitetskriterier. Miljøprojekt nr. 328. Miljøstyrelsen.

Larson, P.S., J.F. Borzelleca, E.R. Bowman, E.M. Crawford, R. Blackwell Smith, Jr. & G.R. Hennigar (1963). Toxicologic Studies on a Preparation of b-Tertiary octylphenoxy-Polyethoxy Ethanols (Triton x-405). *Toxicology and Applied Pharmacology* 5, pp. 782-789.

Madsen, T. (1996). Bionedbrydning af alkylphenoethoxylater (APEO) og APEO derivater. VKI notat. Ikke publiceret - originalreferencer ikke angivet til denne tekst.

Madsen, T., M. Winther-Nielsen & L. Samsøe-Petersen (1998). Effects of Organic Chemicals in Sludge Applied to Soil. Miljøprojekt nr. 432, 1998. Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen.

Madsen, T., H.B. Boyd, D. Nylén, A.R. Pedersen, G.I. Petersen & F. Simonsen (2001). Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Miljøprojekt nr. 615. Danish Environmental Protection Agency, Ministry of Environment and Energy, Denmark, 201 p.

McDermott, J.A., D.H. Hughes & P.M. Quinlin (1975). Alkyl ethoxy sulphates, absorption, distribution, excretion and metabolite identification studies in rats and man. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 33, p. 145.

Meyer, O., P.H. Andersen, E.V. Hansen & J.V. Larsen (1988). Teratogenicity and in vitro mutagenicity studies on nonoxynol-9 and 30. *Pharmacol Toxicol* 62, pp. 236-238.

Miljø- og Energiministeriet (1996). Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. Miljø- og Energiministeriets bek. nr. 921 af 8. oktober 1996.

Miljø- og Energiministeriet (2000). Bekendtgørelse om anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformål (slambekendtgørelsen). Miljø- og Energiministeriets bek. nr. 49 af 20. januar 2000.

Mortelmans, K., S. Haworth, T. Lawlor, W. Speck, B. Tainer & E. Deiger (1986). Salmonella mutagenicity tests: II. Results from the testing of 270 chemicals, *Environ. mutagen.* 8 (Suppl. 7), pp. 1-119.

Naylor, C.G., (1995). Environmental Fate and Safety of Nonylphenol Ethoxylates. *Textile Chemist and Colorist*, vol. 27, No. 4, pp. 29-33 (1995). Reprintet in the Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review. Vol 1, No. 1, February, 1998.

Nethercott, J.R. & M.J. Lawrence (1984). Allergic contact dermatitis due to nonylphenol ethoxylate (Nonoxynol-6). *Contact Dermatitis*, 10, pp. 235-239.

Nimrod, A.C. & W.H. Benson (1996). Environmental Estrogenic Effects of Alkylphenol Ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 26, 1996. Reprintet with permission in the Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review. Vol 1, No. 1, February, 1998.

Nolen, G.A., L.W. Klusman, L.F. Patrick & R.G. Geil (1975). Teratology studies of a mixture of tallow alkyl ethoxylate and linear alkylbenzene sulfonate in rats and rabbits. *Toxicology*, 4, pp. 231-243.

Nomura, T., S. Kimura, S. Hata, T. Kanzaki & H. Tanaka (1980). The synthetic surfactants AS and LAS interrupt pregnancy in mice. *Life Sciences*, 26, pp. 49-54.

- Nordic Council of Ministers (1996). Chemicals with Estrogen-like Effects. TemaNord. 1996:580.
- Nusair, T.L., P.J. Danneman, J. Stotte & P.H.S. Bay (1988). Consumer products: risk assessment process for contact sensitization. *Toxicologist*, 8, 258.
- OECD (2001). Harmonised integrated classification system for human health and environmental hazards of chemical substances and mixtures, <http://www.oecd.org/ehs/Class/HCL6.htm>
- Painter, H.A. (1992). Anionic Surfactants, p. 5-82. In N.T. de Oude (volume editor), *The Handbook of Environmental Chemistry. Detergents. Vol. 3. Part F. Anthropogenic Compounds.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
- Palmer, A.K., M.A. Readshaw & A.M. Neuff (1975). Assessment of the teratogenic potential of surfactants. Part 1-LAS, AS and CLD, *Toxicology*, 3, pp. 91-106.
- Rasmussen, P.B., H.K. Stranddorf, K. Hjuler & J.O. Rasmussen (2001). Vurdering af malings miljøbelastning i anvendelsesfasen. Miljøprojekt nr. 662. Miljøstyrelsen.
- Scailteur, V., J.K. Maurer, A.P. Walker & G. Calvin (1986). Subchronic oral toxicity testing in rats with a liquid hand-washing detergent containing anionic surfactant. *Fd Chem. Toxic*, 24(2), pp. 175-181.
- Schöberl, P. K.J. Boch & L. Huber (1988). Ökologisch relevanten Daten von Tensiden in Wash- und Reinigungsmitteln. *Tenside Surfactants Detergents*. 25, 1186-98.
- SFT (1991). Tensider i vaske- og rengjøringsmidler – helsefarevurdering. Statens Forureningstilsyn. Nr.91:06B.
- Singer, M.M. & R.S. Tjeerdema (1993). Fate and effects of the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate. *Reviews of environmental contamination and toxicology*. pp. 95-149.
- Sivak, A., M. Goyer, J. Perwak & P. Thayer (1982). Environmental and health aspects of commercially important surfactants. In K.L. Mittal (ed), *Solution Behavior of surfactants: Theoretical and applied Aspects.* Plenum Press. New York and London.
- Smyth, H.F. & J.C. Calandra (1969). Toxicological studies of alkylphenolpolyoxyethylene surfactants. *Toxicol Appl. Pharmacol* 14, pp. 315-334.
- Talmage, S. S. (1994). Environmental and human safety of major surfactants. Alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. *The Soap and Detergent Association.* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- Taylor, A.J., G.M. Powell, D. Howes, J.G. Black & A.H. Olavsen (1978). Metabolism of the Surfactant Sodium Undecyltriethoxy Sulphate and Sodium Dodecyltriethoxy Sulphate in the Rat. *Biochem.J.* 174, pp. 405-412.

Tolls, J. (1998). Bioconcentration of surfactants. Ph.D. thesis. Utrecht University, Utrecht, the Netherlands.

Weeks J.A., W.J. Adams, P.D. Guiney, J.F. Hall & C.G Naylor (1998). Risk Assessment of Nonylphenol and its Ethoxylates in U.S. River Water and Sediment. Originally appeared in the Proceedings of the 4th CESIO World Surfactants Congress, vol.3, 1996. Reprinted with permission in the Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review. Vol 1, No. 1, February, 1998.

Østergård, G. (1999). Toxicological Evaluation and Limit Values for nonylphenol, Nonylphenoethoxylates, Tricrecyl Phosphates and Benzoic Acid. Miljøprojekt nr. 512. Miljøstyrelsen.

Oversigt over miljø- og sundhedsegenskaber for alternativer til APE

Tabel A.1
Screening af miljø- og sundhedsegenskaber for udvalgte råvarer

Navn/handelsnavn	CAS nr.	Klassificering	Miljøscore	Sundhedsscore	Bemærkninger
ANIONISKE TENSIDER					
<i>Alkylsulfater</i>					
Alkylsulfat, C12 (Texapon K12, Cognis)	151-21-3	Xn, N, 20/22, 38, 41, 50	2	3	
<i>Alkylethersulfater</i>					
C11 oxo-AES, 7EO (Emulsogen EPA 073, Clariant)		Xi, 36	1	2	
C14 iso-AES, 20EO (Sulframin B 320, C.K. Witco; RhodoPexTR 20/30, Rhodia)		I.K.	1	1	
C12-14 iso-AES 30EO	68891-38-3	I.K.	1	1	
Disponil A 3065 AES-blanding (Cognis)		I.K.	1	1	
<i>Lineære alkylbenzensulfonater</i>					
C10-13 LAS		Xi, 38, 41	1	3	
<i>Alkyletherfosfater</i>					
C13 Alkyletherfosfat (Phospholan PE 169, Akzo Nobel)		Xi, N, 38, 41, 51/53	4	3	ILN
C13 Alkyletherfosfat, 6EO (Rhodafac RS 610, Rhodia)	9045-01-9	C, N, 34, 51/53*	4	3	ILN* *analogi
NONIONISKE TENSIDER					
<i>Alkoholetoxylater</i>					
C9-11 oxo-AE, 4EO (Berol 260, Akzo Nobel)	68439-46-3	Xi, 41	1	3	
C9-11 oxo-AE, 4EO (Berol OX 91-4, Akzo Nobel)	68439-46-3	Xi, 41	1	3	
C9-11 oxo-AE, 5,5EO (Berol 266, Akzo Nobel)	68439-46-3	Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C9-11 oxo-AE, 6EO (Berol OX 91-6, Akzo Nobel)	68439-46-3	Xn, 22, 41	1	3	
C9 AE, 2-ethyl enkeltforgrenet (Berol 840, Akzo Nobel)	26468-86-0	Xi, 41	1	3	
C13 AE (Berol 048, Akzo Nobel)	9043-30-5	Xi, 41	1	3	
C11 oxo-AE, 11EO (Genapol UD110, Clariant)	127036-24-2	Xn, 22, 41	1	3	

Navn/handelsnavn	CAS nr.	Klassifisering	Miljøscore	Sundhedsscore	Bemærkninger
C9-11 AE, 2,5EO (Synperonic 91/2.5, Uniqema)		Xi, 41	1	3	
C9-11 AE, 3EO (Synperonic 91/3, Uniqema)		Xi, 41	1	3	
C9-11 AE, 4EO (Synperonic 91/4, Uniqema)		Xi, 41	1	3	
C9-11 AE, 5EO (Synperonic 91/5, Uniqema)		Xi, 41	1	3	
C9-11 AE, 6EO (Synperonic 91/6, Uniqema)		Xn, 22, 41	1	3	
C9-11 AE, 7EO (Synperonic 91/7, Uniqema)		Xn, 22, 41	1	3	
C9-11 AE, 8EO (Synperonic 91/8, Uniqema)		Xn, 22, 41	1	3	
C9-11 AE, 10EO (Synperonic 91/10, Uniqema)		Xn, 22, 41	1	3	
C9-11 AE, 12EO (Synperonic 91/12, Uniqema)		Xn, 22, 41	1	3	
C9-11 AE, 20EO (Synperonic 91/20, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C10 AE, 5EO (Synperonic 10/5, Uniqema)		Xn, 41	1	3	
C10 AE, 6EO (Synperonic 10/6, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C10 AE, 7EO (Synperonic 10/7, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C10 AE, 8EO (Synperonic 10/8, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C13 AE, 3EO (Synperonic 13/3, Uniqema)		Xi, N, 41, 50/53	2	3	BIOAKK
C13 AE, 5EO (Synperonic 13/5, Uniqema)		Xi, N, 41, 50/53	2	3	BIOAKK
C13 AE, 6,5EO (Synperonic 13/6.5, Uniqema)		Xn, Xi, N, 22, 41, 50	2	3	
C13 AE, 8EO (Synperonic 13/8, Uniqema)		Xn, Xi, N, 22, 41, 50	2	3	
C13 AE, 9EO (Synperonic 13/9, Uniqema)		Xn, Xi, N, 22, 41, 50	2	3	
C13 AE, 10EO (Synperonic 13/10, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C13 AE, 12EO (Synperonic 13/12, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
C13 AE, 15EO (Synperonic 13/15, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	1	3	
AE, 3EO (Synperonic A3, Uniqema)		Xi, N, 41, 50	2	3	
AE, 11EO (Synperonic A11, Uniqema)		Xn, 22, 41	0	3	
AE, 1,1EO (Synperonic L1.1, Uniqema)		Xi, 41	4 eller 5*	3	* antaget EC ₅₀ <10 mg/l + BIOAKK
AE, 2EO (Synperonic L2, Uniqema)		Xi, N, 41, 50	4 eller 5*	3	* antaget EC ₅₀ <10 mg/l + BIOAKK
AE, 3EO (Synperonic L3, Uniqema)		Xi, N, 41, 50	2	3	

Navn/handelsnavn	CAS nr.	Klassifisering	Miljøscore	Sundhedsscore	Bemærkninger
AE, 7EO (Synperonic L7, Uniqema)		Xn, Xi, N, 22, 41, 50	0	3	
AE, 11EO (Synperonic L11, Uniqema)		Xn, Xi, 22, 41	0	3	
AE, 8EO (Synperonic TAE8)		Xn, Xi, 22, 41	0	3	
AE (Synperonic TAE11)		Xn, Xi, 22, 41	0	3	
AE (Synperonic TAE25)		I.K.	1	1	
AE (Synperonic TAE65)		I.K.	0	1	
<i>Alkoholalkoxylater (hydrofil del bestående af EO, PO og/eller BO)</i>					
Alkoholalkoxylat (Berol 185, Akzo Nobel)		I.K.	1	1	
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA10, Uniqema)		N, 51/53	4	1	ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA20, Uniqema)		N, 51/53	4	1	ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA30, Uniqema)		N, 50	2	1	
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA40, Uniqema)		Xi, 36	4 eller 5*	1	ILN * antaget EC ₅₀ : 1-10 mg/l
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA260, Uniqema)		N, 50/53	5	1	ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA270, Uniqema)		N, 50	5*	1	* antaget ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA280, Uniqema)		N, 50	5*	1	* antaget ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA290, Uniqema)		N, 50/53	5	1	ILN
Alkoholalkoxylat (Synperonic LF/RA310, Uniqema)		N, 51/53	4	0	
Alkoholalkoxylat (Synperonic NCA810)		Xi, 38	1	0	
Alkoholalkoxylat (Synperonic NCA820)			0	0	
Alkoholalkoxylat (Synperonic NCA830)			0	0	
Alkoholalkoxylat (Synperonic NCA840)		Xi, 36	0	2	
Alkoholalkoxylat (Synperonic NCA850)		Xi, 41	1	0	
Alkohol, end-capped (Synperonic LF/CS1000)		Xi, N, 36/38, 50	2	0	
Alkohol, end-capped (Synperonic LF/CS1100)		N, 50/53	5	0	ILN
<i>Alkylmonoethanolamid ethoxylater</i>					
Kokosmonoethanolamid ethoxylat, 5EO (Bermodol SPS 2525, Akzo Nobel)	68425-44-5	Xi, 41	1	3	
Kokosmonoethanolamid ethoxylat, 8EO (Bermodol SPS 2528, Akzo Nobel)	68425-44-5	Xi, 41	1	3	
Kokosmonoethanolamid ethoxylat, 12EO (Bermodol SPS 2532, Akzo Nobel)	68425-44-5	I.K.	1	1	

Navn/handelsnavn	CAS nr.	Klassifisering	Miljøscore	Sundhedsscore	Bemærkninger
C18 Monoethanolamid ethoxylat, 4EO (OMA 4, Akzo Nobel)	157707-44-3	Xi, 41	1	3	
C18 Monoethanolamid ethoxylat, 4EO (Bermodol SPS 2543, Akzo Nobel)		Xi, 41	1	3	
C18 Monoethanolamid ethoxylat, 13EO (Bermodol SPS 2541, Akzo Nobel)		I.K.	1	1	

I.K. Ikke klassificeret
ILN Ikke let nedbrydelig
BIOAKK Bioakkumulerende

Testresultater fra akut toksicitetstest
med *Daphnia magna*

Primærdata for akuttest				
TESTORGANISME:	<i>Daphnia magna</i>	LAB. NR.:	91319/703	
TESTSTOF:	Rapsolie MEA EO13	SAGSNR.:	79402	
STARTDATO:	2001.03.20	DELTAGERE:	CS	
	pH		O ₂ -indhold (% mætning)	
	START	SLUT	START	SLUT
Kontrol	7,7	7,6	100	98
Største koncentration	7,8	7,6	100	97

Koncentration mg/l	Total antal dyr pr. konc.	Antal dyr pr. testglas		ANTAL IMMOBILE								
				24 TIMER				48 TIMER				
				A	C	E	Total	A	C	E	Total	
		B	D	F	B	D		F		B		D
Kontrol	30	5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
		5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
0,5	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
1,0	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
2,0	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
5,0	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
10	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
20	20	5	5		1	0		1	2	0		6
		5	5		0	0		1	2	2		6
50	20	5	5		3	1		8	5	5		18
		5	5		3	1		8	3	5		18
100	20	5	5		4	4		16	5	5		20
		5	5		5	3		16	5	5		20

mg/l	0 timer		24 timer		48 timer	
Konc.	O ₂	pH	O ₂	pH	O ₂	pH
Kontrol	100	7,7			98	7,6
20	100	7,8			96	7,6
50	100	7,8			94	7,6
100	100	7,8			97	7,6

O₂-indholdet er angivet i % af mætning

LOG	24 timer	48 timer
EC10	26,1 (14,6 - 35,1)	15,0 (10,1 - 18,9)
EC50	58,6 (45,7 - 77,4)	26,7 (21,7 - 33,4)
EC90	> 100 (94,7 - > 100)	47,5 (37,3 - 73,4)

Enhed: mg/l

Primærdata for akuttest				
TESTORGANISME:	<i>Daphnia magna</i>	LAB. NR.:	91319/704	
TESTSTOF:	Alkyletherfosfat 1	SAGSNR.:	79402	
STARTDATO:	2001.02.07	DELTAGERE:	HBR	
	pH		O ₂ -indhold (% mætning)	
	START	SLUT	START	SLUT
Kontrol	7,9	7,9	99	96
Største koncentration	7,9	7,9	99	96

Koncentration mg/l	Total antal dyr pr. konc.	Antal dyr pr. testglas		ANTAL IMMOBILE								
				24 TIMER				48 TIMER				
				A	C	E	Total	A	C	E	Total	
		B	D	F	B	D		F		B		D
Kontrol	30	5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
		5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
0,2	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
0,5	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
1,0	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
2,0	19	4	5		0	0		1	0	0		1
		5	5		0	1		1	0	1		1
5,0	20	5	5		3	3		9	4	5		16
		5	5		2	1		9	4	3		16
10	20	5	5		5	5		19	5	5		20
		5	5		5	4		19	5	5		20
20	20	5	5		5	5		19	5	5		20
		5	5		4	5		19	5	5		20

mg/l	0 timer		24 timer		48 timer	
Konc.	O ₂	pH	O ₂	pH	O ₂	pH
Kontrol	99	7,9			96	7,9
20	99	7,9			96	7,9
50	99	7,9			96	7,9
100	99	7,9			96	7,9

O₂-indholdet er angivet i % af mætning

LIN	24 timer	48 timer
EC10	2,23 (· · ·)	2,54 (1,47 - 3,19)
EC50	6,95 (· · ·)	4,01 (3,40 - 4,67)
EC90	11,7 (· · ·)	5,49 (4,81 - 6,67)

Enhed: mg/l

Primærdata for akuttest				
TESTORGANISME:	<i>Daphnia magna</i>	LAB. NR.:	91319/706	
TESTSTOF:	Alkyletherfosfat 2	SAGSNR.:	79402	
STARTDATO:	2001.02.13	DELTAGERE:	HBR	
	pH		O ₂ -indhold (% mætning)	
	START	SLUT	START	SLUT
Kontrol	7,9	7,8	95	96
Største koncentration	7,9	7,8	95	94

Koncentration mg/l	Total antal dyr pr. konc.	Antal dyr pr. testglas		ANTAL IMMOBILE								
				24 TIMER				48 TIMER				
				A	C	E	Total	A	C	E	Total	
		B	D	F	B	D		F		B		D
Kontrol	30	5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
		5	5	5	0	0	0	0	0	0		0
0,2	19	5	4		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
0,5	20	5	5		0	0		0	0	0		0
		5	5		0	0		0	0	0		0
1,0	20	5	5		0	0		1	0	0		1
		5	5		1	0		1	1	0		1
2,0	20	5	5		0	0		1	2	1		6
		5	5		1	0		1	2	1		6
5,0	20	5	5		4	3		10	5	4		17
		5	5		1	2		10	4	4		17
10	20	5	5		4	4		14	5	5		20
		5	5		3	3		14	5	5		20
20	20	5	5		4	4		17	5	5		20
		5	5		4	5		17	5	5		20

mg/l	0 timer		24 timer		48 timer	
Konc.	O ₂	pH	O ₂	pH	O ₂	pH
Kontrol	95	7,9			96	7,8
5,0	95	7,9			95	7,8
10	95	7,9			95	7,8
20	95	7,9			94	7,8

O₂-indholdet er angivet i % af mætning

LOG	24 timer	48 timer
EC10	1,80 (0,99 - 2,61)	1,30 (0,85 - 1,69)
EC50	6,24 (4,65 - 8,58)	2,67 (2,12 - 3,38)
EC90	> 20 (14,3 - > 20)	5,47 (4,17 - 8,58)

Enhed: mg/l

Primærdata for akuttest				
TESTORGANISME:	<i>Daphnia magna</i>	LAB. NR.:	91319/704	
TESTSTOF:	K ₂ Cr ₂ O ₇	SAGSNR.:	79402	
STARTDATO:	2001.02.08	DELTAGERE:	HBR	
	pH		O ₂ -indhold (% mætning)	
	START	SLUT	START	SLUT
Kontrol	7,9	7,7	96	97
Største koncentration	7,9	7,9	96	96

Koncentration mg/l	Total antal dyr pr. konc.	Antal dyr pr. testglas		ANTAL IMMOBILE								
				24 TIMER				48 TIMER				
				A	C	E	Total	A	C	E	Total	
		B	D	F	B	D		F		B		D
Kontrol	30	5	5	5	0	0	0	0				
		5	5	5	0	0	0					
0,4	20	5	5		0	1		2				
		5	5		0	1						
0,7	19	4	5		2	1		8				
		5	5		2	3						
1,0	20	5	5		3	2		10				
		5	5		2	3						
1,4	20	5	5		3	3		14				
		5	5		3	5						
2,0	20	5	5		5	5		19				
		5	5		5	4						
3,0	20	5	5		5	5		20				
		5	5		5	5						

mg/l	0 timer		24 timer		48 timer	
Konc.	O ₂	pH	O ₂	pH	O ₂	pH
Kontrol	96	7,9	97	7,7		
1,4	96	7,9	96	7,8		
2,0	96	7,9	96	7,8		
3,0	96	7,9	96	7,8		

O₂-indholdet er angivet i % af mætning

LIN	24 timer	48 timer
EC10	0,33 (0,03 - 0,52)	
EC50	1,03 (0,88 - 1,20)	
EC90	1,73 (1,50 - 2,10)	

Enhed: mg/l

Testresultater fra nedbrydningsforsøg

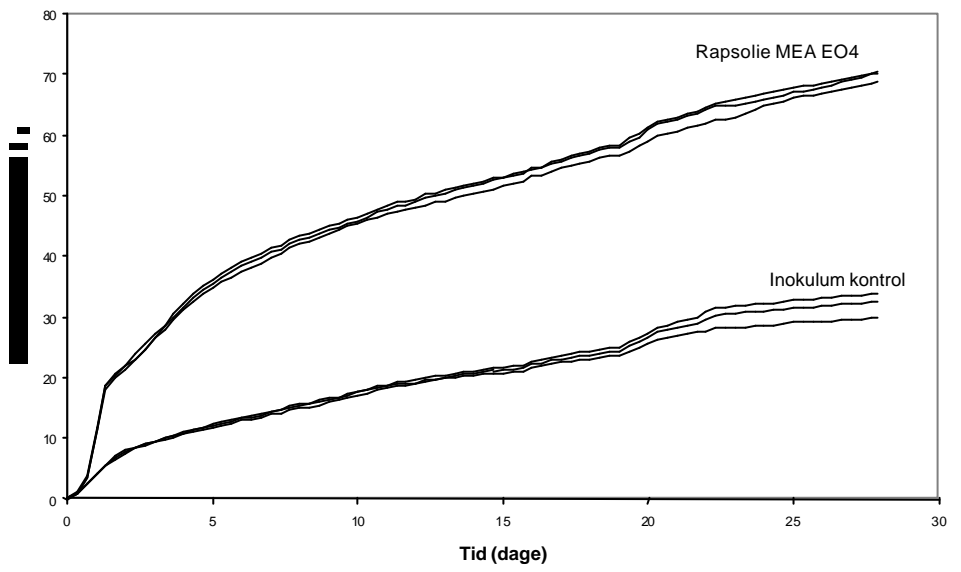
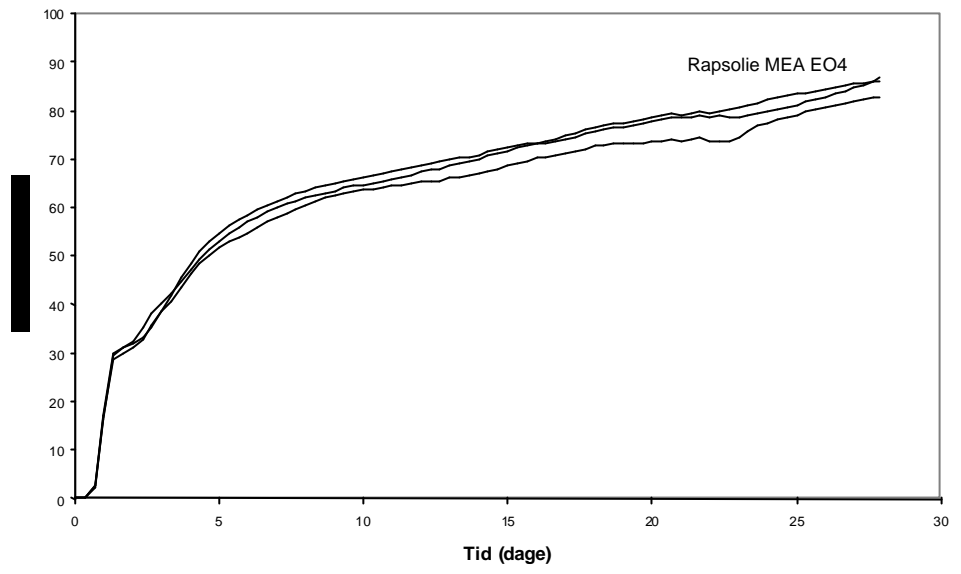
C.1 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med rapsolie MEA EO 4

Tabel C1.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulumkontrol (mg O ₂)			Testprodukt (Rapsolie MEA EO4) (mg O ₂)			Aktivitetskontrol (Natriumbenzoat) (mg O ₂)		Hæmningskontrol (Rapsolie MEA EO4 + Natrium- benzoat) (mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	4,04	4,00	4,04	11,46	11,29	11,60	18,08	17,31	24,50	25,06
2	7,92	7,54	7,75	21,39	21,83	22,04	23,68	23,41	36,81	37,35
3	9,52	9,31	9,48	26,43	26,50	27,20	27,35	26,91	44,33	44,58
4	10,91	10,60	10,85	31,24	32,24	31,66	31,24	30,79	49,64	50,01
5	12,23	11,83	12,12	34,83	36,20	35,47	34,37	33,89	55,39	56,24
6	13,48	12,98	13,33	37,45	39,10	38,41	36,83	36,31	59,49	60,68
7	14,48	13,89	14,27	39,81	41,31	40,66	38,70	38,10	63,30	64,47
8	15,64	14,98	15,44	42,03	43,33	42,72	40,54	39,85	66,70	67,86
9	16,56	15,93	16,41	43,89	44,97	44,33	42,01	41,26	69,43	70,47
10	17,48	16,93	17,48	45,37	46,51	45,87	43,41	42,58	71,78	72,72
11	18,60	18,23	18,77	46,93	48,26	47,64	44,97	44,10	74,11	74,97
12	19,14	18,93	19,54	47,97	49,53	48,93	45,89	44,97	75,65	76,59
13	19,79	19,96	20,39	49,16	50,85	50,37	46,83	45,87	77,15	78,20
14	20,31	20,60	21,06	50,26	51,95	51,60	47,62	46,56	78,59	79,61
15	20,79	21,25	21,75	51,49	53,18	52,87	48,30	47,16	80,09	81,22
16	21,75	22,18	22,73	53,22	54,47	54,62	49,14	48,35	81,61	83,32
17	22,54	23,04	23,62	54,53	55,80	56,05	50,10	49,26	83,07	84,90
18	23,06	23,66	24,27	55,72	57,07	57,43	50,80	49,89	84,38	86,38
19	23,52	24,33	25,00	56,57	57,99	58,41	51,64	50,43	85,24	87,51
20	25,54	26,62	27,29	58,95	60,80	61,16	53,97	52,53	87,84	90,55
21	26,75	28,10	29,06	60,55	62,59	62,80	55,53	53,87	89,26	92,34
22	27,68	29,72	30,89	61,97	64,16	64,49	57,12	55,20	90,34	94,05
23	28,20	30,60	31,72	63,05	64,91	65,82	58,09	55,87	90,99	95,19
24	28,60	31,06	32,22	64,82	65,86	66,89	58,66	56,24	91,71	96,32
25	29,08	31,64	32,85	66,09	67,03	67,99	59,28	56,80	92,59	97,42
26	29,18	31,77	33,04	66,95	67,86	68,59	59,49	56,95	93,09	98,01
27	29,62	32,16	33,54	67,93	69,13	69,47	59,99	57,41	93,92	98,88
28	30,02	32,60	34,02	68,76	70,45	70,26	60,49	57,84	94,82	99,65

Tabel C1.2
Bionedbrydel ighed

Tid (Dage)	Testprodukt (Rapsolie MEA EO4)				Activitetskontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	16,86	16,47	17,17	16,83	46,75	44,19	45,47
2	30,96	31,96	32,44	31,79	53,04	52,14	52,59
3	38,54	38,70	40,28	39,17	59,59	58,13	58,86
4	46,38	48,65	47,34	47,46	68,04	66,54	67,29
5	51,64	54,75	53,09	53,16	74,22	72,62	73,42
6	54,85	58,59	57,03	56,82	78,40	76,67	77,53
7	58,05	61,45	59,98	59,83	81,46	79,46	80,46
8	60,50	63,45	62,06	62,00	83,79	81,49	82,64
9	62,57	65,02	63,57	63,72	85,53	83,03	84,28
10	63,67	66,25	64,80	64,90	86,87	84,11	85,49
11	64,40	67,41	66,01	65,94	87,95	85,05	86,50
12	65,24	68,78	67,41	67,14	88,78	85,72	87,25
13	66,02	69,86	68,77	68,22	89,10	85,91	87,50
14	67,13	70,97	70,17	69,43	89,70	86,17	87,94
15	68,55	72,38	71,68	70,87	89,94	86,15	88,05
16	70,30	73,14	73,48	72,31	89,55	86,93	88,24
17	71,35	74,23	74,80	73,46	89,93	87,14	88,53
18	72,70	75,76	76,58	75,01	90,28	87,25	88,76
19	73,22	76,44	77,39	75,68	91,01	86,98	88,99
20	73,63	77,82	78,64	76,70	91,44	86,65	89,04
21	73,89	78,51	78,99	77,13	91,68	86,16	88,92
22	73,79	78,76	79,51	77,36	92,12	85,73	88,92
23	74,56	78,78	80,84	78,06	92,87	85,48	89,18
24	77,54	79,90	82,24	79,90	93,26	85,21	89,23
25	79,15	81,28	83,46	81,29	93,45	85,20	89,32
26	80,78	82,84	84,50	82,71	93,68	85,23	89,45
27	82,00	84,72	85,49	84,07	93,87	85,28	89,58
28	82,88	86,71	86,28	85,29	94,07	85,25	89,66



C.2 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med rapsolie MEA EO13

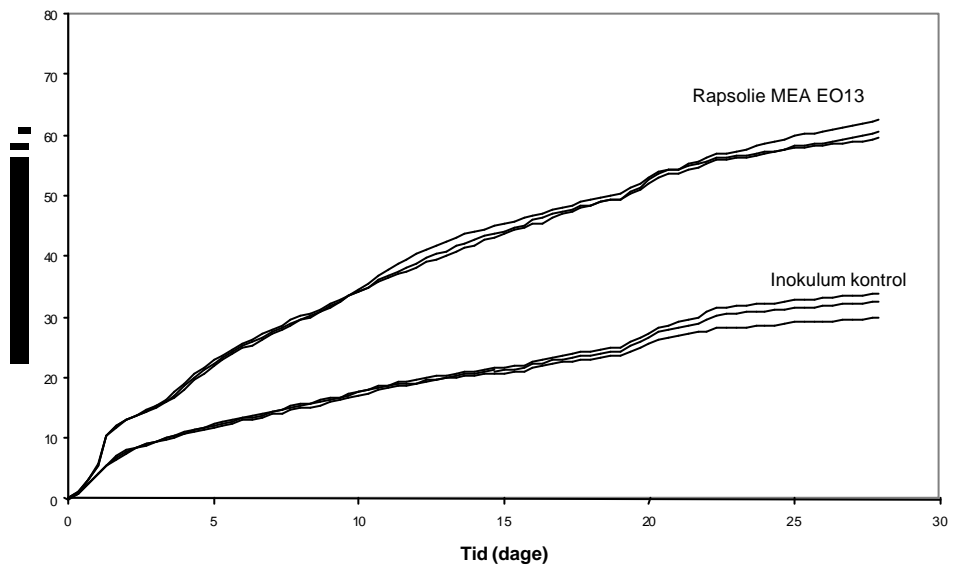
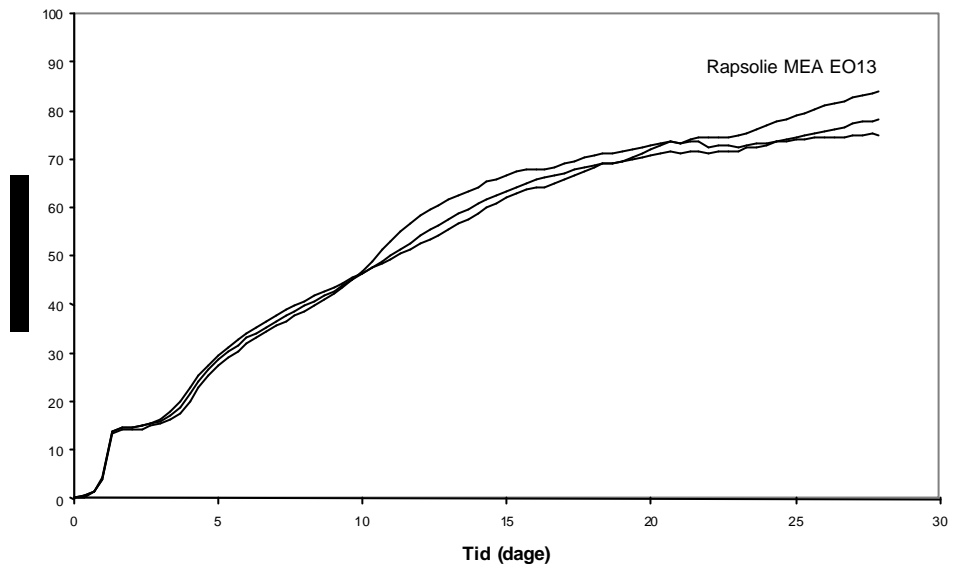
Tabel C2.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulumkontrol (mg O ₂)			Testprodukt (Rapsolie MEA EO13) (mg O ₂)			Aktivitetskontrol (Natriumbenzoat) (mg O ₂)		Hæmningskontrol (Rapsolie MEA EO13 + Natriumbenzoat) (mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	4,04	4,00	4,04	5,44	5,60	5,50	18,08	17,31	22,39	21,91
2	7,92	7,54	7,75	12,89	13,06	13,08	23,68	23,41	30,06	29,64
3	9,52	9,31	9,48	15,02	15,23	15,39	27,35	26,91	34,64	33,95
4	10,91	10,60	10,85	18,02	18,56	19,10	31,24	30,79	40,91	38,95
5	12,23	11,83	12,12	21,93	22,35	22,79	34,37	33,89	45,83	44,03
6	13,48	12,98	13,33	24,79	25,23	25,64	36,83	36,31	49,51	47,89
7	14,48	13,89	14,27	27,08	27,43	27,89	38,70	38,10	52,49	*
8	15,64	14,98	15,44	29,39	29,72	30,14	40,54	39,85	55,30	
9	16,56	15,93	16,41	31,62	31,81	32,10	42,01	41,26	57,87	
10	17,48	16,93	17,48	34,33	34,06	34,12	43,41	42,58	60,41	
11	18,60	18,23	18,77	37,81	36,66	36,43	44,97	44,10	63,16	
12	19,14	18,93	19,54	40,29	38,79	38,24	45,89	44,97	65,34	
13	19,79	19,96	20,39	42,33	40,89	40,12	46,83	45,87	67,51	
14	20,31	20,60	21,06	43,95	42,62	41,93	47,62	46,56	69,34	
15	20,79	21,25	21,75	45,45	44,22	43,74	48,30	47,16	71,26	
16	21,75	22,18	22,73	46,81	46,10	45,39	49,14	48,35	73,45	
17	22,54	23,04	23,62	48,05	47,39	46,93	50,10	49,26	75,43	
18	23,06	23,66	24,27	49,26	48,51	48,39	50,80	49,89	77,34	
19	23,52	24,33	25,00	50,18	49,43	49,43	51,64	50,43	78,82	
20	25,54	26,62	27,29	52,87	52,14	52,62	53,97	52,53	82,22	
21	26,75	28,10	29,06	54,43	53,78	54,47	55,53	53,87	84,13	
22	27,68	29,72	30,89	55,68	55,26	56,37	57,12	55,20	86,24	
23	28,20	30,60	31,72	56,45	56,16	57,26	58,09	55,87	87,15	
24	28,60	31,06	32,22	57,18	57,07	58,53	58,66	56,24	88,19	
25	29,08	31,64	32,85	57,97	58,14	59,82	59,28	56,80	89,38	
26	29,18	31,77	33,04	58,30	58,76	60,64	59,49	56,95	90,07	
27	29,62	32,16	33,54	58,84	59,72	61,66	59,99	57,41	91,01	
28	30,02	32,60	34,02	59,41	60,55	62,57	60,49	57,84	91,84	

* stoppet på grund af utætheder i testsystemet

Tabel C2.2
Bionedbrydel ighed

Tid (Dage)	Testprodukt (Rapsolie MEA EO13)				Activitets kontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	3,90	4,35	4,07	4,11	46,75	44,19	45,47
2	14,23	14,70	14,76	14,56	53,04	52,14	52,59
3	15,42	16,00	16,44	15,95	59,59	58,13	58,86
4	19,98	21,47	22,96	21,47	68,04	66,54	67,29
5	27,26	28,42	29,63	28,44	74,22	72,62	73,42
6	31,83	33,05	34,18	33,02	78,40	76,67	77,53
7	35,53	36,50	37,77	36,60	81,46	79,46	80,46
8	38,77	39,68	40,84	39,76	83,79	81,49	82,64
9	42,31	42,83	43,64	42,93	85,53	83,03	84,28
10	47,04	46,30	46,46	46,60	86,87	84,11	85,49
11	53,24	50,06	49,43	50,91	87,95	85,05	86,50
12	58,24	54,09	52,57	54,97	88,78	85,72	87,25
13	61,54	57,56	55,44	58,18	89,10	85,91	87,50
14	64,33	60,66	58,75	61,25	89,70	86,17	87,94
15	66,80	63,40	62,07	64,09	89,94	86,15	88,05
16	67,91	65,95	63,99	65,95	89,55	86,93	88,24
17	69,00	67,17	65,90	67,36	89,93	87,14	88,53
18	70,69	68,62	68,29	69,20	90,28	87,25	88,76
19	71,52	69,45	69,45	70,14	91,01	86,98	88,99
20	72,87	70,86	72,18	71,97	91,44	86,65	89,04
21	73,08	71,28	73,19	72,51	91,68	86,16	88,92
22	72,50	71,34	74,40	72,74	92,12	85,73	88,92
23	72,57	71,77	74,81	73,05	92,87	85,48	89,18
24	73,33	73,03	77,06	74,48	93,26	85,21	89,23
25	73,96	74,43	79,07	75,82	93,45	85,20	89,32
26	74,48	75,75	80,95	77,06	93,68	85,23	89,45
27	74,75	77,18	82,54	78,16	93,87	85,28	89,58
28	75,11	78,26	83,84	79,07	94,07	85,25	89,66



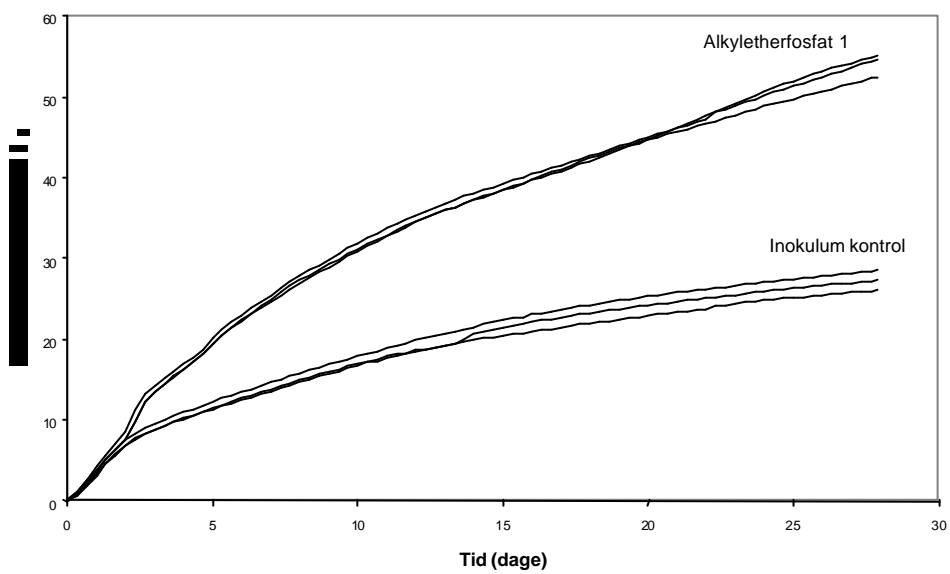
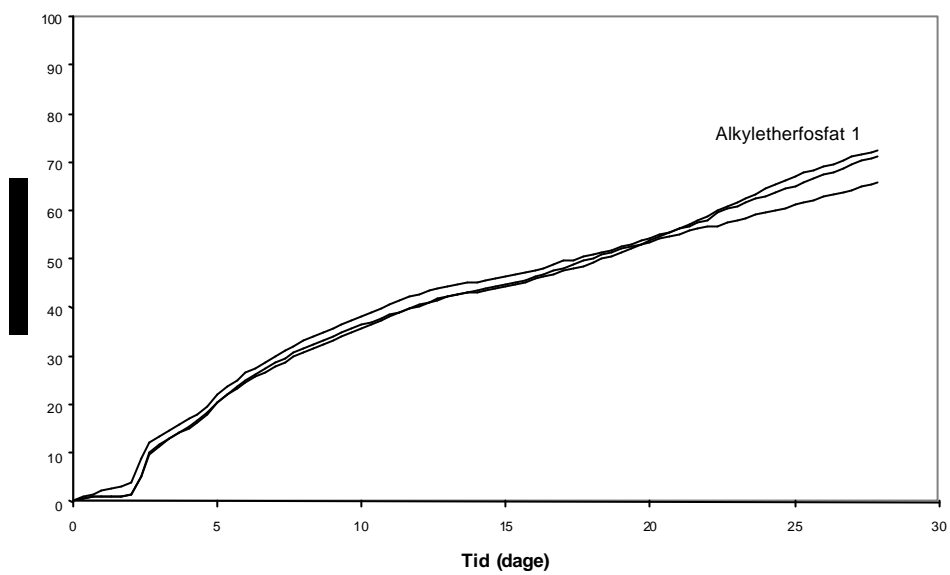
C.3 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med alkyletherfosfat
1

Tabel C3.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulumkontrol			Testprodukt (Alkyletherfosfat 1)			Aktivitetskontrol (Natriumbenzoat)		Hæmningskontrol (Alkyletherfosfat 1 + Natriumbenzoat)	
	(mg O ₂)			(mg O ₂)			(mg O ₂)		(mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	3,17	3,25	3,73	4,21	3,77	3,83	17,73	18,54	20,27	21,14
2	6,89	6,71	7,52	8,58	7,62	7,54	23,12	23,62	25,54	26,68
3	8,77	8,81	9,52	14,19	13,52	13,44	26,43	26,95	31,97	33,60
4	10,12	10,14	10,96	16,93	16,33	16,23	29,97	30,41	39,49	41,41
5	11,41	11,33	12,29	20,04	19,50	19,46	33,29	33,52	44,28	46,31
6	12,64	12,48	13,50	23,00	22,41	22,29	35,95	36,12	47,72	49,80
7	13,81	13,56	14,64	25,50	24,93	24,66	38,16	38,26	50,51	52,66
8	14,98	14,69	15,81	27,83	27,27	26,91	40,01	40,14	52,95	55,18
9	16,02	15,71	16,89	29,91	29,27	28,93	41,56	41,68	55,07	57,39
10	16,93	16,68	17,93	31,83	31,12	30,89	42,91	43,03	57,07	59,53
11	17,83	17,64	18,98	33,77	32,87	32,85	44,08	44,26	58,93	61,72
12	18,60	18,56	19,89	35,37	34,56	34,49	45,16	45,31	60,57	63,68
13	19,27	19,29	20,75	36,79	35,95	35,93	46,10	46,20	62,03	65,45
14	19,89	20,60	21,56	38,04	37,31	37,20	47,16	47,01	63,47	67,03
15	20,43	21,54	22,33	39,20	38,56	38,45	48,10	47,72	64,82	68,59
16	20,95	22,12	23,02	40,37	39,76	39,64	48,76	48,37	65,97	70,09
17	21,45	22,68	23,64	41,58	41,10	40,85	49,43	48,95	67,16	71,53
18	21,98	23,27	24,25	42,68	42,39	42,10	50,08	49,55	68,28	72,97
19	22,45	23,77	24,81	43,85	43,62	43,41	50,66	50,12	69,41	74,38
20	22,89	24,20	25,31	44,99	44,68	44,78	51,22	50,64	70,51	75,74
21	23,31	24,64	25,79	46,14	45,74	46,20	51,72	51,12	71,66	76,99
22	23,70	25,08	26,25	47,28	46,76	47,62	52,22	51,60	72,78	78,15
23	24,41	25,50	26,66	48,93	47,76	49,20	52,62	52,14	74,20	79,40
24	24,79	25,91	27,08	50,12	48,80	50,66	53,12	52,55	75,36	80,51
25	25,12	26,31	27,50	51,30	49,76	51,97	53,57	52,95	76,53	81,67
26	25,41	26,64	27,85	52,47	50,68	53,14	53,91	53,30	77,57	82,80
27	25,73	27,00	28,20	53,62	51,64	54,20	54,28	53,66	78,55	83,92
28	26,02	27,31	28,52	54,57	52,47	55,03	54,64	53,95	79,36	84,88

Tabel C3.2
Bionedbrydel ighed

Tid (Dage)	Testprodukt (Alkyletherfosfat 1)				Activitetskontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	1,94	0,91	1,05	1,30	47,73	50,42	49,07
2	3,62	1,36	1,18	2,05	53,49	55,16	54,32
3	12,13	10,55	10,36	11,01	57,87	59,60	58,74
4	15,34	13,93	13,69	14,32	65,08	66,54	65,81
5	19,67	18,40	18,30	18,79	71,90	72,67	72,28
6	23,81	22,43	22,14	22,79	76,77	77,33	77,05
7	27,03	25,69	25,06	25,93	80,36	80,69	80,53
8	29,79	28,48	27,63	28,63	82,67	83,10	82,88
9	32,22	30,72	29,92	30,95	84,34	84,74	84,54
10	34,45	32,78	32,24	33,16	85,60	85,99	85,80
11	36,73	34,61	34,57	35,30	86,26	86,86	86,56
12	38,46	36,55	36,39	37,13	86,97	87,47	87,22
13	40,02	38,05	38,00	38,69	87,59	87,92	87,76
14	40,81	39,10	38,84	39,58	88,08	87,58	87,83
15	41,78	40,27	40,02	40,69	88,71	87,45	88,08
16	43,13	41,69	41,41	42,08	88,92	87,62	88,27
17	44,66	43,53	42,94	43,71	89,29	87,69	88,49
18	45,89	45,20	44,52	45,20	89,53	87,77	88,65
19	47,44	46,90	46,40	46,91	89,76	87,97	88,87
20	49,04	48,32	48,55	48,64	90,11	88,18	89,14
21	50,70	49,76	50,84	50,43	90,29	88,29	89,29
22	52,37	51,15	53,17	52,23	90,52	88,46	89,49
23	55,04	52,29	55,68	54,34	90,14	88,55	89,34
24	56,89	53,79	58,16	56,28	90,46	88,57	89,52
25	58,76	55,14	60,34	58,08	90,69	88,62	89,65
26	60,76	56,55	62,33	59,88	90,74	88,71	89,73
27	62,65	58,00	64,02	61,56	90,83	88,77	89,80
28	64,17	59,23	65,25	62,88	91,01	88,71	89,86



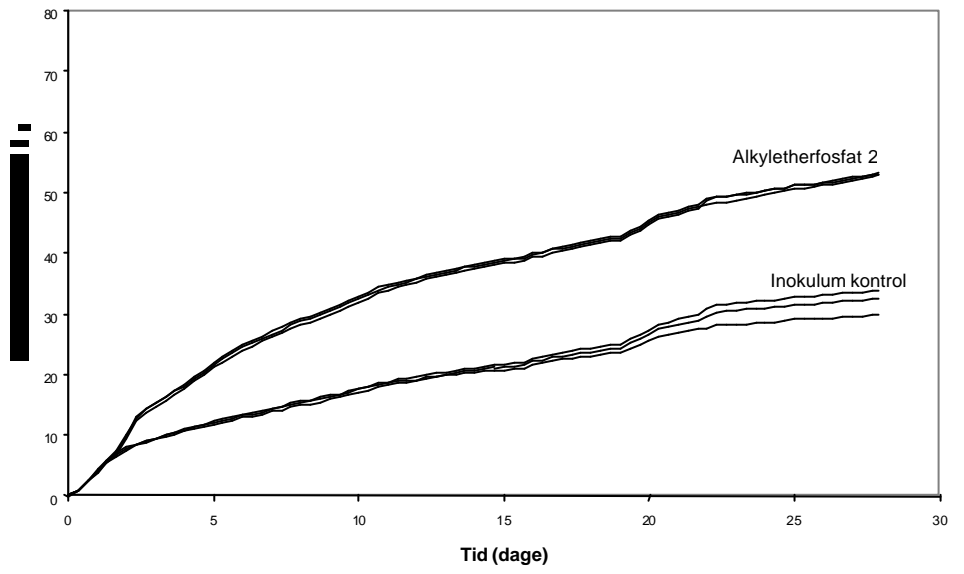
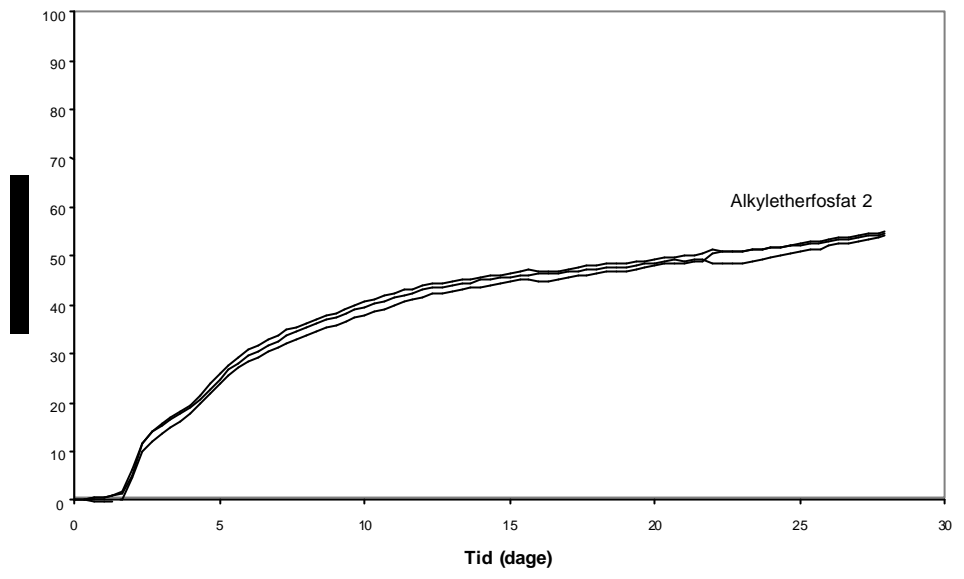
C.4 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med alkyletherfosfat 2

Tabel C4.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulumkontrol (mg O ₂)			Testprodukt (Alkyletherfosfat 2) (mg O ₂)			Aktivitetskontrol (Natriumbenzoat) (mg O ₂)		Hæmningskontrol (Alkyletherfosfat 2 + Natriumbenzoat) (mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	4,04	4,00	4,04	3,90	4,25	4,21	18,08	17,31	21,16	20,66
2	7,92	7,54	7,75	9,42	10,19	9,71	23,68	23,41	27,08	26,43
3	9,52	9,31	9,48	14,60	15,29	15,35	27,35	26,91	33,12	31,70
4	10,91	10,60	10,85	17,50	18,10	18,23	31,24	30,79	40,16	39,64
5	12,23	11,83	12,12	21,14	21,56	22,00	34,37	33,89	45,18	44,64
6	13,48	12,98	13,33	24,04	24,52	24,98	36,83	36,31	48,87	48,12
7	14,48	13,89	14,27	26,18	26,68	27,16	38,70	38,10	51,66	50,80
8	15,64	14,98	15,44	28,25	28,81	29,22	40,54	39,85	54,22	53,35
9	16,56	15,93	16,41	30,00	30,62	30,95	42,01	41,26	56,35	55,49
10	17,48	16,93	17,48	31,77	32,43	32,77	43,41	42,58	58,43	57,55
11	18,60	18,23	18,77	33,77	34,37	34,72	44,97	44,10	60,55	59,59
12	19,14	18,93	19,54	35,12	35,70	35,95	45,89	44,97	61,95	60,99
13	19,79	19,96	20,39	36,37	36,91	37,12	46,83	45,87	63,30	62,34
14	20,31	20,60	21,06	37,35	37,85	38,08	47,62	46,56	64,45	63,47
15	20,79	21,25	21,75	38,33	38,74	39,01	48,30	47,16	65,68	64,68
16	21,75	22,18	22,73	39,31	39,95	40,18	49,14	48,35	67,16	66,03
17	22,54	23,04	23,62	40,49	40,89	41,16	50,10	49,26	68,41	67,41
18	23,06	23,66	24,27	41,39	41,74	42,03	50,80	49,89	69,61	68,84
19	23,52	24,33	25,00	42,16	42,53	42,78	51,64	50,43	70,59	70,01
20	25,54	26,62	27,29	44,81	45,06	45,33	53,97	52,53	73,49	72,99
21	26,75	28,10	29,06	46,56	46,64	47,08	55,53	53,87	75,57	74,63
22	27,68	29,72	30,89	48,80	47,97	49,03	57,12	55,20	77,74	75,84
23	28,20	30,60	31,72	49,68	48,66	49,64	58,09	55,87	78,76	76,36
24	28,60	31,06	32,22	50,41	49,60	50,37	58,66	56,24	80,17	77,20
25	29,08	31,64	32,85	51,26	50,62	51,18	59,28	56,80	81,61	78,20
26	29,18	31,77	33,04	51,72	51,20	51,60	59,49	56,95	82,55	78,80
27	29,62	32,16	33,54	52,51	52,07	52,35	59,99	57,41	83,69	79,72
28	30,02	32,60	34,02	53,26	52,89	53,07	60,49	57,84	84,69	80,63

Tabel C4.2
Bionedbrydel ighed

Tid (Dage)	Testprodukt (Alkyletherfosfat 2)				Activitetskontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	-0,33	0,58	0,48	0,24	46,75	44,19	45,47
2	4,41	6,42	5,16	5,33	53,04	52,14	52,59
3	13,51	15,32	15,48	14,77	59,59	58,13	58,86
4	17,57	19,14	19,48	18,73	68,04	66,54	67,29
5	23,76	24,86	26,01	24,88	74,22	72,62	73,42
6	28,20	29,46	30,66	29,44	78,40	76,67	77,53
7	31,32	32,63	33,88	32,61	81,46	79,46	80,46
8	33,75	35,22	36,29	35,09	83,79	81,49	82,64
9	35,86	37,48	38,34	37,23	85,53	83,03	84,28
10	37,88	39,61	40,50	39,33	86,87	84,11	85,49
11	39,88	41,45	42,36	41,23	87,95	85,05	86,50
12	41,66	43,18	43,83	42,89	88,78	85,72	87,25
13	42,72	44,13	44,68	43,85	89,10	85,91	87,50
14	43,69	45,00	45,60	44,76	89,70	86,17	87,94
15	44,67	45,74	46,45	45,62	89,94	86,15	88,05
16	44,73	46,40	47,00	46,05	89,55	86,93	88,24
17	45,60	46,65	47,35	46,53	89,93	87,14	88,53
18	46,39	47,31	48,07	47,26	90,28	87,25	88,76
19	46,79	47,76	48,41	47,65	91,01	86,98	88,99
20	47,96	48,62	49,33	48,64	91,44	86,65	89,04
21	48,65	48,86	50,01	49,18	91,68	86,16	88,92
22	50,70	48,52	51,30	50,17	92,12	85,73	88,92
23	51,05	48,38	50,95	50,13	92,87	85,48	89,18
24	51,78	49,66	51,67	51,04	93,26	85,21	89,23
25	52,53	50,85	52,32	51,90	93,45	85,20	89,32
26	53,36	52,00	53,05	52,81	93,68	85,23	89,45
27	54,27	53,12	53,85	53,75	93,87	85,28	89,58
28	55,08	54,12	54,59	54,59	94,07	85,25	89,66



C.5 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med alkylethersulfat C11-14 iso AES 30 EO

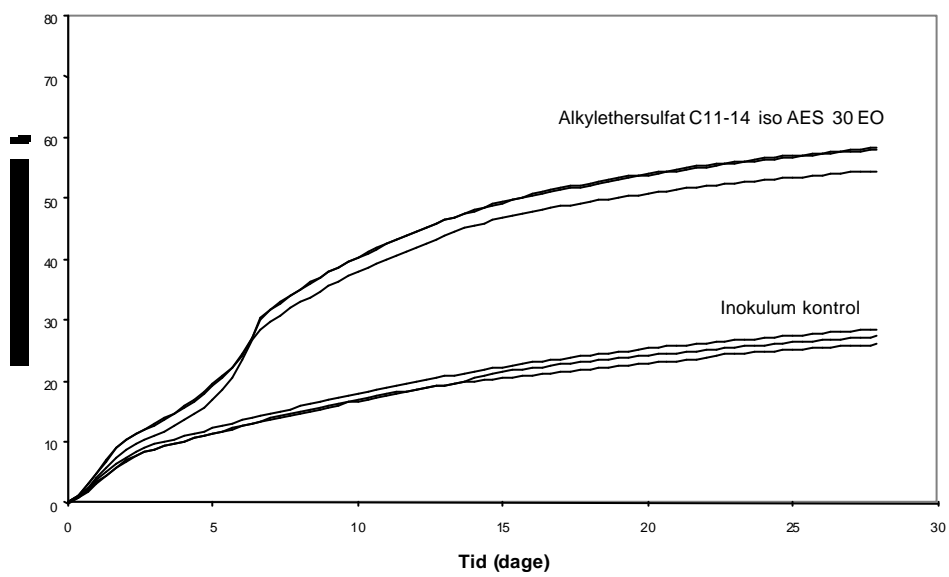
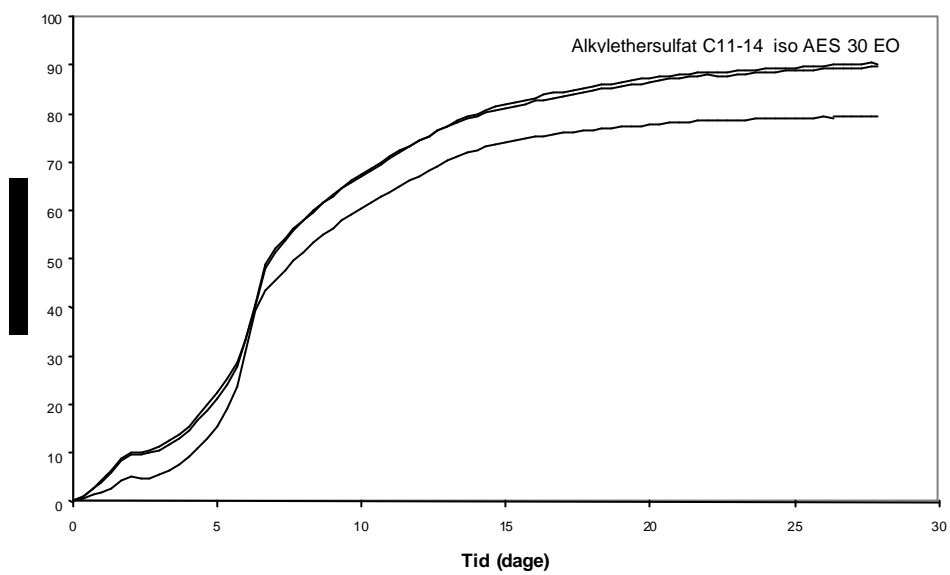
Tabel C5.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulum kontrol (mg O ₂)			Testprodukt (Alkylethersulfat C11-14 iso AES 30 EO) (mg O ₂)			Aktivitets kontrol (Natriumbenzoat) (mg O ₂)		Hæmningskontrol (Alkylethersulfat C11-14 iso AES 30 EO + Natrium- benzoat) (mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	3,17	3,25	3,73	3,96	4,87	4,75	17,73	18,54	21,39	20,66
2	6,89	6,71	7,52	8,75	10,50	10,35	23,12	23,62	27,58	26,56
3	8,77	8,81	9,52	10,87	12,87	12,69	26,43	26,95	31,58	30,52
4	10,12	10,14	10,96	13,54	15,79	15,50	29,97	30,41	36,60	35,58
5	11,41	11,33	12,29	17,02	19,41	19,00	33,29	33,52	41,58	40,56
6	12,64	12,48	13,50	23,37	24,31	24,23	35,95	36,12	46,39	46,41
7	13,81	13,56	14,64	29,72	31,85	31,70	38,16	38,26	55,18	*
8	14,98	14,69	15,81	32,87	35,12	35,02	40,01	40,14	59,93	
9	16,02	15,71	16,89	35,56	37,89	37,89	41,56	41,68	63,78	
10	16,93	16,68	17,93	37,93	40,26	40,33	42,91	43,03	66,84	
11	17,83	17,64	18,98	40,08	42,49	42,56	44,08	44,26	69,66	
12	18,60	18,56	19,89	42,06	44,51	44,56	45,16	45,31	72,05	
13	19,27	19,29	20,75	43,85	46,35	46,39	46,10	46,20	73,93	
14	19,89	20,60	21,56	45,49	47,95	48,10	47,16	47,01	75,40	
15	20,43	21,54	22,33	46,87	49,26	49,53	48,10	47,72	76,68	
16	20,95	22,12	23,02	47,80	50,35	50,64	48,76	48,37	77,80	
17	21,45	22,68	23,64	48,66	51,30	51,64	49,43	48,95	78,84	
18	21,98	23,27	24,25	49,45	52,22	52,55	50,08	49,55	79,80	
19	22,45	23,77	24,81	50,16	53,07	53,37	50,66	50,12	80,70	
20	22,89	24,20	25,31	50,78	53,85	54,10	51,22	50,64	81,55	
21	23,31	24,64	25,79	51,41	54,53	54,78	51,72	51,12	82,36	
22	23,70	25,08	26,25	51,97	55,18	55,43	52,22	51,60	83,15	
23	24,41	25,50	26,66	52,49	55,74	55,99	52,62	52,14	83,92	
24	24,79	25,91	27,08	52,99	56,30	56,55	53,12	52,55	84,69	
25	25,12	26,31	27,50	53,43	56,80	57,05	53,57	52,95	85,49	
26	25,41	26,64	27,85	53,82	57,24	57,49	53,91	53,30	86,26	
27	25,73	27,00	28,20	54,22	57,68	57,93	54,28	53,66	87,07	
28	26,02	27,31	28,52	54,55	58,05	58,30	54,64	53,95	87,80	

* stoppet på grund af utæthed i testsystemet

Tabel C5.2
Bionedbrydel ighed

Tid (Dage)	Testprodukt (Alkylethersulfat C11-14 iso AES 30 EO)				Activitets kontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	1,68	4,33	3,98	3,33	47,73	50,42	49,07
2	4,99	10,09	9,65	8,24	53,49	55,16	54,32
3	5,36	11,19	10,66	9,07	57,87	59,60	58,74
4	9,14	15,70	14,85	13,23	65,08	66,54	65,81
5	15,58	22,55	21,35	19,83	71,90	72,67	72,28
6	30,61	33,35	33,11	32,35	76,77	77,33	77,05
7	45,83	52,04	51,60	49,82	80,36	80,69	80,53
8	51,64	58,20	57,91	55,91	82,67	83,10	82,88
9	56,43	63,22	63,22	60,96	84,34	84,74	84,54
10	60,50	67,30	67,50	65,10	85,60	85,99	85,80
11	63,94	70,97	71,17	68,69	86,26	86,86	86,56
12	67,19	74,33	74,48	72,00	86,97	87,47	87,22
13	70,21	77,50	77,62	75,11	87,59	87,92	87,76
14	72,33	79,50	79,94	77,26	88,08	87,58	87,83
15	74,17	81,14	81,92	79,07	88,71	87,45	88,08
16	75,14	82,57	83,42	80,38	88,92	87,62	88,27
17	76,01	83,71	84,70	81,48	89,29	87,69	88,49
18	76,64	84,71	85,67	82,34	89,53	87,77	88,65
19	77,22	85,70	86,58	83,17	89,76	87,97	88,87
20	77,69	86,65	87,37	83,91	90,11	88,18	89,14
21	78,23	87,33	88,06	84,54	90,29	88,29	89,29
22	78,61	87,97	88,70	85,09	90,52	88,46	89,49
23	78,63	88,10	88,83	85,19	90,14	88,55	89,34
24	78,91	88,56	89,29	85,59	90,46	88,57	89,52
25	79,07	88,90	89,63	85,87	90,69	88,62	89,65
26	79,27	89,24	89,97	86,16	90,74	88,71	89,73
27	79,43	89,52	90,25	86,40	90,83	88,77	89,80
28	79,50	89,71	90,44	86,55	91,01	88,71	89,86



C.6 Testresultater fra bionedbrydningsforsøg med alkoholethoxylat C12-14 50 EO og C12-14 10 EO

Tabel C6.1
Iltmålinger

Tid (Dage)	Inokulum kontrol (mg O ₂)			Testprodukt (Alkoholethoxylat C12-14 50 EO og C12-14 10 EO) (mg O ₂)			Activitets kontrol (Natriumbenzoat) (mg O ₂)		Hæmningskontrol (Alkoholethoxylat C12-14 50 EO og C12-14 10 EO + Natriumbenzoat) (mg O ₂)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2
1	3.17	3.25	3.73	4.56	4.75	2.98	17.73	18.54	21.04	20.06
2	6.89	6.71	7.52	10.00	10.50	7.62	23.12	23.62	27.45	26.37
3	8.77	8.81	9.52	12.75	13.27	10.71	26.43	26.95	31.83	30.43
4	10.12	10.14	10.96	15.81	16.52	13.85	29.97	30.41	37.47	35.41
5	11.41	11.33	12.29	22.83	22.87	20.06	33.29	33.52	45.26	41.16
6	12.64	12.48	13.50	29.85	30.18	27.64	35.95	36.12	54.68	50.55
7	13.81	13.56	14.64	33.08	33.58	30.79	38.16	38.26	59.24	56.32
8	14.98	14.69	15.81	36.16	36.85	33.85	40.01	40.14	62.89	60.32
9	16.02	15.71	16.89	38.81	39.70	36.70	41.56	41.68	65.97	63.66
10	16.93	16.68	17.93	41.18	42.06	39.14	42.91	43.03	68.78	66.51
11	17.83	17.64	18.98	43.43	44.18	41.39	44.08	44.26	71.36	68.97
12	18.60	18.56	19.89	45.49	46.10	43.43	45.16	45.31	73.63	71.07
13	19.27	19.29	20.75	47.35	47.87	45.26	46.10	46.20	75.68	72.88
14	19.89	20.60	21.56	49.01	49.45	46.87	47.16	47.01	77.32	74.51
15	20.43	21.54	22.33	50.47	50.80	48.22	48.10	47.72	78.76	75.95
16	20.95	22.12	23.02	51.72	51.97	49.35	48.76	48.37	80.05	77.11
17	21.45	22.68	23.64	52.89	53.01	50.41	49.43	48.95	81.26	78.17
18	21.98	23.27	24.25	53.99	54.01	51.47	50.08	49.55	82.42	79.17
19	22.45	23.77	24.81	54.95	54.95	52.39	50.66	50.12	83.42	80.05
20	22.89	24.20	25.31	55.82	55.80	53.24	51.22	50.64	84.40	80.88
21	23.31	24.64	25.79	56.62	56.64	54.03	51.72	51.12	85.32	81.63
22	23.70	25.08	26.25	57.34	57.41	54.76	52.22	51.60	86.22	82.34
23	24.41	25.50	26.66	58.18	58.09	55.43	52.62	52.14	87.01	83.01
24	24.79	25.91	27.08	58.78	58.78	56.07	53.12	52.55	87.80	83.65
25	25.12	26.31	27.50	59.32	59.39	56.62	53.57	52.95	88.57	84.22
26	25.41	26.64	27.85	59.80	59.93	57.07	53.91	53.30	89.32	84.74
27	25.73	27.00	28.20	60.28	60.45	57.55	54.28	53.66	90.13	85.26
28	26.02	27.31	28.52	60.70	60.89	57.95	54.64	53.95	90.80	85.69

Tabel C6.2
Biodegradability

Tid (Dage)	Testprodukt (Alkoholethoxylat C12-14 50 EO og C12-14 10 EO)				Activitets kontrol (Natriumbenzoat)		
	(% af ThOD)				(% af ThOD)		
	1	2	3	gennemsnit	1	2	gennemsnit
1	3,80	4,41	-1,30	2,30	47,73	50,42	49,07
2	9,55	11,17	1,87	7,53	53,49	55,16	54,32
3	12,00	13,68	5,41	10,36	57,87	59,60	58,74
4	17,44	19,73	11,11	16,10	65,08	66,54	65,81
5	36,00	36,13	27,06	33,06	71,90	72,67	72,28
6	54,80	55,86	47,66	52,78	76,77	77,33	77,05
7	61,58	63,19	54,18	59,65	80,36	80,69	80,53
8	67,78	70,01	60,33	66,04	82,67	83,10	82,88
9	72,96	75,83	66,15	71,65	84,34	84,74	84,54
10	77,47	80,31	70,88	76,22	85,60	85,99	85,80
11	81,60	84,02	75,02	80,21	86,26	86,86	86,56
12	85,45	87,42	78,80	83,89	86,97	87,47	87,22
13	89,02	90,70	82,28	87,33	87,59	87,92	87,76
14	91,43	92,85	84,53	89,60	88,08	87,58	87,83
15	93,73	94,79	86,46	91,66	88,71	87,45	88,08
16	95,83	96,64	88,18	93,55	88,92	87,62	88,27
17	97,80	98,19	89,80	95,26	89,29	87,69	88,49
18	99,49	99,56	91,36	96,80	89,53	87,77	88,65
19	100,95	100,95	92,68	98,19	89,76	87,97	88,87
20	102,28	102,21	93,95	99,48	90,11	88,18	89,14
21	103,42	103,48	95,06	100,65	90,29	88,29	89,29
22	104,36	104,58	96,03	101,66	90,52	88,46	89,49
23	105,41	105,12	96,53	102,35	90,14	88,55	89,34
24	106,05	106,05	97,30	103,13	90,46	88,57	89,52
25	106,55	106,78	97,84	103,72	90,69	88,62	89,65
26	107,06	107,48	98,24	104,26	90,74	88,71	89,73
27	107,50	108,05	98,69	104,74	90,83	88,77	89,80
28	107,86	108,48	98,99	105,11	91,01	88,71	89,86

